

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan korkeakoulu
Kemian tekniikan koulutusohjelma

Arttu Leinonen

Jäännösalkalin ja ligniinin pitoisuuksien määrittäminen mustalipeäprosessissa

Diplomityö
Espoo, 20. elokuuta 2013

Valvoja:	Professori Sakari Kulmala
Ohjaajat:	Ville Voipio TkT
	Esko Kamrat

Tekijä:	Arttu Leinonen		
Työn nimi:	Jäännösalkalin ja ligniinin pitoisuuksien määrittäminen mustalipeäprosessissa		
Päiväys:	20. elokuuta 2013	Sivumäärä:	61
Professuuri:	Analyttinen Kemia	Koodi:	KE-35
Valvoja:	Professori Sakari Kulmala		
Ohjaajat:	Ville Voipio TkT Esko Kamrat		
<p>Työssä kehitettiin yhdistelmämittaus tehollisen alkaliteetin ja kuiva-ainepitoisuuden jatkuvaan määrittämiseen laihasta mustalipeästä. Mittausmenetelminä käytettiin taitekerroin- ja johtokykymittauksia. Laitteisto kehitettiin prototyyppiasteelle ja lopulliset mittaukset suoritettiin todellisissa olosuhteissa Stora Enso Oyj:n tehtaalla Veitsiluodossa. Laitteiston toiminta tarkistettiin laboratoriomäärittysten avulla.</p> <p>Kirjallisuuden perusteella todettiin sekä taitekertoimen, että johtokyvyn käyttäytymisen tutkitulla pitoisuusalueella summaavina suureina, kunhan taitekertoimelle suoritettiin ennen summausta yksinkertainen muuttujanvaihto.</p> <p>Laboratoriokokeissa määritettiin pitoisuus- ja lämpötilakorrelaatiot käytetyillä antureilla keinotekoisessa mustalipeäliuoksessa. Pitoisuuskertoimet määritettiin teholliselle alkaliteetille, ligniinille, sulfiditeetille sekä muille alkaliyhdisteille, joita edustamaan käytettiin natriumkarbonaattia. Lämpötilakertoimien alustavat arvot määritettiin teholliselle alkaliteetille ja ligniinille.</p> <p>Laitteisto koottiin helposti saatavilla olevista osista, käyttäen muun muassa laskentaan Raspberry Pi -pientietokonetta. Laskentaan käytetty ohjelmisto kehitettiin suurimmaksi osaksi itse tätä työtä varten. Tehdasoloja varten laitteisto sijoitettiin suojakuoren sisään lopullista asennusta varten.</p> <p>Tehdaskokeissa määritettiin laitteistolle uudet laskentavakiot aiempien laboratoriokokeiden pohjalta määritettyjen parametrien antaessa mahdottomia tuloksia. Uusien laskentavakioiden todettiin antavan pitoisuuksille hyviä tuloksia, kun prosessin raaka-aineena käytettiin koivuhaketta. Havuhakkeen ajossa esiintyneiden poikkeamien takia sille saadut laskentavakiot eivät antaneet yhtä hyviä tuloksia pitoisuuksille, joten lisätyö on tarpeellista.</p> <p>Tässä työssä kehitetty menetelmä on osoitettu käyttökohteeseensa soveltuvaksi. Menetelmän tarkkuudessa ja varsinkin lämpötilakompensaation oikeellisuudessa on vielä parannettavaa, mutta sen periaatteellinen toimivuus on osoitettu. Kehitetty menetelmä antaa suhteellisen tarkkoja tuloksia huomattavasti aiempia titrimetrisiä menetelmiä nopeammin.</p>			
Asiasanat:	mustalipeä, tehollinen alkaliteetti, kuiva-aine, analyysi, johtokyky, taitekerroin		
Kieli:	Suomi		

Author:	Arttu Leinonen		
Title:	Determination of effective alkali and lignin content in black liquors		
Date:	August 20, 2013	Pages:	61
Professorship:	Analytical Chemistry	Code:	KE-35
Supervisor:	Professor Sakari Kulmala		
Instructors:	Ville Voipio D.Sc. (Tech.) Esko Kamrat		
<p>A combinatory method for the in-line analysis of effective alkalinity and dry content of weak black liquor was developed. Refractometry and conductometry were successfully combined in a prototype version of the method. The prototype was tested in proper factory conditions at Stora Enso Group's paper mill located in Veitsiluoto and the results were verified against laboratory assays performed on-site.</p> <p>Refractometry and conductometry were shown to behave in a purely additive way within the concentration range used in this work after a simple variable substitution is performed on the refractive index.</p> <p>During the laboratory experiments, coefficients for concentrations and temperature correlations were found for the sensors used in this work for the artificial black liquor base used. For the concentrations, coefficients were found for effective alkalinity, lignin content, sulfidity, and other alkali compounds, which were represented by sodium carbonate. Temperature correlation was found for effective alkalinity and lignin content.</p> <p>The equipment was put together from common, easily available components, using for example a Raspberry Pi computer for the calculations required by the method. The software used in the calculations was mostly programmed from scratch with the exception of some communication libraries used. For protection from the factory conditions the equipment was constructed in a protective enclosure.</p> <p>In the factory experiments a new set of coefficients were calculated, as the coefficients gained from the previous laboratory experiments gave impossible results. The new coefficients gave good results when the raw material used in the process was birch chips. Irregularities during the time softwood chips were used cause the coefficients for softwood to be less precise. The results are still usable, but the accuracy of the measurement is worse than for birch.</p> <p>The method developed has been shown to be applicable for the particular use investigated. There are still ways to improve its performance in precision and temperature correction, but theoretical applicability for the process is shown. The method is able to give relatively accurate concentrations for the compounds required much faster than previous titrimetric methods.</p>			
Keywords:	black liquor, effective alkali, dry content, analysis, conductivity, refractive index		
Language:	Finnish		

Kiitokset

Haluan kiittää ohjaajiani Ville Voipiota ja Esko Kamratia avusta tämän työn kanssa. Ilman heidän neuvojaan ja opastustaan ei tästä työstä olisi tullut läheskään yhtä hyvää kuin mitä se nyt on. Lisäksi haluan kiittää professori Sakari Kulmalaa opastuksesta opintojeni aikana ja tämän työn valvojana annetuista ohjeista.

Erityisesti haluan kuitenkin kiittää isääni Kalevi Leinosta joka on tukenut minua elämässäni valtavasti ja erityisesti antanut voimia saattaa tämä työ päätökseensä asti. Myös kaikille ystäväilleni kuuluu kiitos jaksamisesta tämän työn aikana. En ole aina ollut maailman parasta seuraa ja välillä stressi on tehnyt hyvinkin murahtelevaksi, mutta nyt se saattaa vähentyä.

Helsingissä elokuussa 2013

Arttu Leinonen

Sisältö

Lyhenneluettelo

1	Johdanto	1
2	Taustaa	4
2.1	Refraktometria	4
2.1.1	Käytetyn menetelmän kuvaus	8
2.1.2	Lämpötilan vaikutus	10
2.2	Johtokykymittaus	11
2.2.1	Menetelmän kuvaus	13
2.2.2	Lämpötilan vaikutus	14
2.3	Monimuuttujamenetelmät	14
3	Mittausjärjestelyt	17
3.1	Mittausjärjestelyt testilaboratoriossa	17
3.2	Mittausjärjestelyt teollisuusprosessissa	20
3.3	Mittausjärjestelyt tehdaslaboratoriossa	24
4	Mittaustulosten laskenta	26
4.1	Teorian mukainen laskennallinen malli	26
4.2	Laboratoriokokeiden tulokset	30
4.3	Laskentavakioiden ja muuttujien määrittäminen	35
4.3.1	Pitoisuusmuutokset	35
4.3.2	Lämpötilamuutokset	36
4.3.3	Käytännön toteutus	37
4.4	Testaus prosessiympäristössä	39
4.5	Uusien laskentavakioiden määrittäminen prosessimittauksesta	42
5	Menetelmän tarkkuus ja tulosten vertailu	46
5.1	Käytettyjen mittausten virhelähteet	46
5.1.1	Muutokset prosessissa	46
5.1.2	Analyysilaitteistojen likaantuminen	46
5.2	Laboratoriomäärittelyjen virhearvio	47
5.3	Menetelmän laskennalliset virheet	48
5.4	Tehdasmäärittelyjen luotettavuus	48
5.5	Tehdaskokeissa esiintyneet poikkeamat	50
6	Tutkimuksen rajaukset ja kehitysehdotukset	51
6.1	Tutkimuksen rajaukset	51
6.2	Kehitysehdotukset	52
6.2.1	Mittausten lisääminen	52
6.2.2	Paremmat testauslaitteistot	53

6.2.3	Tarkempi lämpötilakompensaatio	53
6.2.4	Uudet tehdasmääritykset	53
6.2.5	Raaka-aineen tunnistus	54
6.2.6	Mallin laajentaminen tilariippuvaiseksi	54
7	Yhteenveto	55
	Viitteet	56

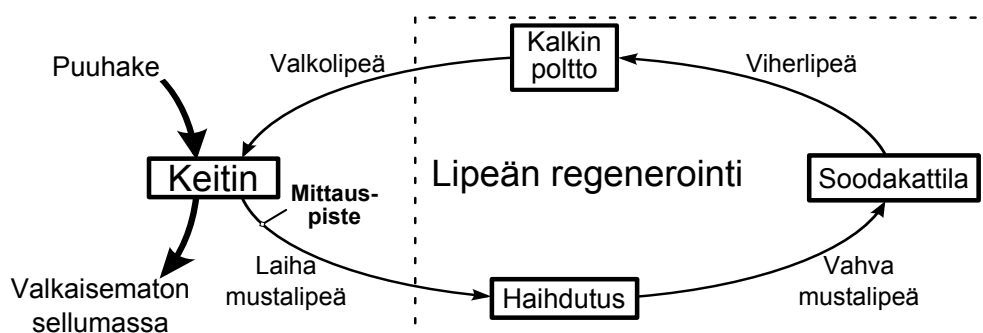
Lyhennekuettelo

AD	Analog-to-Digital
CCD	Charge-Coupled Device
TIR	Total Internal Reflection, kokonaisheijastus
UDP	User Datagram Protocol, UDP-yhteyskäytäntö
UTP	Unshielded Twisted Pair, suojaamaton parikierre

1 Johdanto

Puunjalostusprosessin optimointia varten on tarpeen saada tietää minkälaiset olosuhteet vallitsevat sellunkeittimen sisällä. Koska mittalaitteiden asentaminen suoraan keittimen sisälle on hankalaa, eräs tapa saada informaatiota prosessista on mitata pitoisuuksia laihassa mustalipeässä, joka pestään pois varsinaisesta sellumassasta juuri keittimen jälkeen. Mustalipeän koostumuksessa esiintyvien muutosten voidaan olettaa johtuvan suoraan muutoksista keittimen sisällä vallitsevassa tilassa. Laihan mustalipeän sijoittumista selluprosessin lipeäkiertoon on havainnollistettu kuvassa 1. Mustalipeän koostumuksen tutkimukseen on käytetty erilaisia titrimetrisiä keinoja, mutta niiden suurin ongelma on hidas vasteaika, sillä näytteen ottamisesta valmiiseen mittaustulokseen saattaa helposti kulu useita tunteja. Myös näytteenotto laboratoriomäärittelyksiä varten ei ole yksinkertaista teollisuusoiloissa ja aiheuttaa omat ongelmansa [1]. Jotta analyysituloksia voitaisiin käyttää prosessin hallintaan, on vasteaika saatava paljon pienemmäksi ja tämän vuoksi useita erilaisia prosessiputkistoon asennettavia in-line -mittalaitteita on pyritty kehittämään pitoisuuksien määrittämiseksi mustalipeästä, mutta useimmissa niistä on ongelmia.

Prosessinhallinnan kannalta mustalipeän kiinnostavimpia ominaisuuksia ovat sen ligniinipitoisuus ja jäännöslipeän määrä [2–5]. Ligniinipitoisuus mittaa hyvin keittoprosessin tehokkuutta, ja sitä voidaan käyttää keittoajan ja -lämpötilan säätelyyn. Jäännöslipeä puolestaan on tärkeä mitata, sillä liian pieni alkaliteetti aiheuttaa ligniinin sitoutumisen takaisin selluloosakuituihin pesun aikana heikentäen valkaisuun siirtyvän sellumassan laatua kuvaavaa kappa-arvoa. Toisaalta liian suuri jäännöslipeän määrä tarkoittaa kokonaiskustannuksia nostavaa reagenssien tuhlausta ja kokonaissaantoa alentavaa liian alkalista ympäristöä keiton alus-

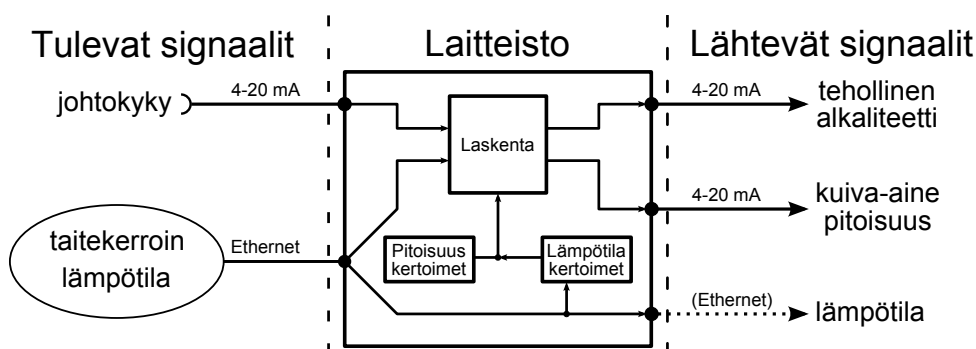


Kuva 1. Sellunkeittoprosessi ja mustalipeän mittauspisteen sijainti prosessissa.

sa. Näiden lisäksi seoksessa on natriumsulfidia sekä erilaisia reagoimattomia ainesosia, kuten esimerkiksi natriumkarbonaattia. Näiden vaikutuksia mittausmenetelmiin on yleensä hyvin vaikea ennakoida, koska tarkat pitoisuudet ovat yleensä tehdas- ja raaka-ainelajikohtaisia, mutta yhden prosessin sisällä yleensä suhteellisen stabiileja [5].

Ongelmia yleisiin mittausmenetelmiin aiheuttaa häiritsevien komponenttien huomattava määrä, vaikka niiden pitoisuudet eivät olekaan korkeita. Myös ligniinin ja jäännösalkalin määrittäminen yhtä aikaa on ongelmallista, sillä ne molemmat vaikuttavat lähes kaikkiin mitattaviin suureisiin. Jonkin verran menestystä on saavutettu spektrofotometrialla [6, 7], elektroforeesilla [8] sekä kromatografialla [9], mutta ne tuovat omat ongelmansa laitteistovaatimuksina ja suoran inline-asennuksen vaikeutena. Ongelmia aiheuttavat laitteistojen yleinen herkkyys tehdasympäristöissä yleiselle tärinälle, mustalipeän voimakas absorptio, jota joudutaan kompensoimaan hyvin lyhyellä valotiellä, sekä vasteen epälineaarisuus korkeammissa pitoisuuksissa.

Eräs tapa välttää spektrofotometrian vaatimukset on suorittaa useampi yhtäaikainen mittaus vähemmän häiriöherkillä menetelmillä, yhdistää näiden mittausten tuottama informaatio ja käyttää monimuuttujamenetelmiä määrittämään molemmat halutut suureet näistä tiedoista. Tällöin voidaan usein käyttää asennuskustannuksiltaan edullisempia mittauksia ja, jos tarkoituksena on määrittää vain muutama komponentti virtauksesta, riittää vain muutama mittaus suure täydellisen spektraalisen datan sijaan. Kuvassa 2 on havainnollistettu tässä työssä kehitetyn laitteiston saamia signaaleja ja sen eteenpäin tehtaan järjestelmille välittämiä signaaleja.



Kuva 2. Laskentaan käytetyt signaalit ja laitteiston antamat signaalit.

Tässä työssä pyritään käyttämään refraktometriä ja johtokykymittausta määrittämään ligniinin ja jäännösalkalin määrä mustalipeässä yhtäaikaaisesti suoraan prosessivirtauksesta. Hyviä puolia tässä yhdistelmässä ovat määrittelyn nopeus, näytteenoton aiheuttamien virheiden välttäminen, ja laitteistojen suhteellisen hyvä huoltovapaus. Laitteet eivät mittaustapansa vuoksi vaadi jatkuvaa ylläpitoa, eikä niiden mittausvasteen ja -signaalin välinen suhde muutu merkittävästi pitkälläkään aikavälillä. Refraktometrien kalibraatio ei käytännössä muutu ajan myötä, toisin kuin useimmissa mittalaitteistoissa, ja tässä työssä käytetyn nelielektrodisen johtokykyanturin merkittävin etu on sen sisäänrakennettu kompensointimekanismi, joka korjaa mahdollisia ajalehtimisiä elektrodien likaantumisen ja vastaavien ongelmien vuoksi.

Menetelmä kehitettiin toimivaan prototyyppiin asti. Tässä työssä käsitellään alkuperäiset laboratoriokokeet, joilla määritettiin korrelaatiot tutkittavien pituuksien ja mitattavien suureiden välille, sekä tehdaskokeet, joissa kehitettyä laitteistoa testattiin lopullisessa sijoituspisteessä. Lisäksi tehdaskokeiden tulosten varmistamiseksi tehtiin vertailumäärittelyksiä tehtaan laboratoriotiloissa prosessista erikseen otetuille näytteille. Myös laitteiston ohjelmointia ja laskentaa käsitellään pääpiirteittäin.

2 Taustaa

Analyttisessä kemiassa on yleisesti käytössä monia erilaisia analyysi- ja mittausmenetelmiä, joista tässä työssä käytetään refraktometrian ja johtokykymittauksen yhdistelmää. Seuraavassa käsitellään lyhyesti kummankin menetelmän perusteet, sekä usean mittauksen yhdistämisen hyödyntäminen analyttisessä kemiassa.

2.1 Refraktometria [10]

Kun valonsäde siirtyy materiaalista toiseen, sen kulma muuttuu riippuen näiden materiaalien taitekertoimesta (n). Syynä tähän on valon taipumus kulkea nopeinta mahdollista reittiä kahden pisteen välillä ja valon nopeuden riippuvuus sitä ympäröivästä materiaalista ja kyseisen materiaalin ominaisuuksista. Materiaalien taitekerroin on määritetty valon nopeuden suhteena tyhjiön ja kyseisen materiaalin välillä kaavan 1 mukaisesti [10].

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

jossa	c	valon nopeus tyhjiössä, yleisesti valonnopeus
	v	valon nopeus materiaalissa

Yleisesti ottaen valon nopeus on suurempi tiheydeltään harvemmassa aineessa ja pienempi tiheämmässä, mutta todellisuudessa nopeuden muutos riippuu materiaalin suhteellisesta permittiivisyydestä (ϵ_r) ja suhteellisesta permeabiliteetistä (μ_r). Perustelu tälle saadaan Maxwellin yhtälöistä [11], joista yleensä käytetään modernimman merkintätavan mukaisia muotoja, joista valon nopeuteen liittyvä on esitetty kaavassa 2. Kun tämä sijoitetaan kaavaan 1, voidaan taitekerroin kirjoittaa yhtälön 3 mukaisesti.

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \quad (2)$$

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (3)$$

Suhteellinen permeabiliteetti kuvaa sitä, kuinka hyvin materiaali tai liuos kykenee ylläpitämään magneettikenttää sisällään verrattuna tyhjiöön. Suurimmalla osalla

materiaaleista ei ole merkittäviä magneettisia ominaisuuksia, jolloin tämän suureen arvo on käytännössä yksi. Tämä pätee myös kaikkiin tässä työssä käsiteltyihin materiaaleihin, jolloin yhtälö 3 voidaan supistaa yhtälön 4 muotoon. Käytetty approksimaatio ei aiheuta merkittävää virhettä, sillä esimerkiksi veden permeabiliteetti näkyvän valon aallonpituuksilla on laajalla lämpötila-alueella noin 0,999987 [12].

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (4)$$

Yhtälössä esiintyvä suhteellinen permittiivisyys kuvaa sitä, kuinka tehokkaasti materiaali kykenee kompensoimaan sisällään ulkopuolista sähköistä kenttää suhteessa tyhjiöön. Kiinteissä materiaaleissa pääasiallinen tapa kompensoida ulkoista kenttää on elektronien liikkuminen eri suuntiin materiaalin sisällä, mutta liuoksissa tulee lisäksi ottaa huomioon yksittäisten molekyylien kyky kääntyillä sähkökentässä. Tämä ilmiö vaikuttaa eniten yhdisteillä, jotka ovat kooltaan pieniä ja voimakkaasti polarisoituneita. Liuokselle on yleisesti määritetty keskipolarisoituvuus kaavan 5 mukaisesti, jonka täydellinen perustelu löytyy kirjallisuudesta [10].

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad (5)$$

jossa N molekyylejä per yksikkötilavuus

Yhdistämällä tähän yhtälöön kaavan 4 mukainen yhteys taitekertoimen ja suhteellisen permittiivisyyden välillä saadaan kaavan 6 mukainen määritelmä taitekertoimelle.

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (6)$$

Kaavaa 6 kutsutaan yleisesti Lorenz-Lorentzin yhtälöksi ensimmäisien keksijöidensä mukaan, jotka kehittivät sen toisistaan riippumatta lähes yhtäaikaa. Yleensä keskipolarisoituvuutta hyödyllisemmäksi suureeksi on havaittu molaarinen refraktiivisuus (A), joka on määritetty kaavan 7 mukaisesti.

$$A = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \quad (7)$$

jossa N_A Avogadron luku, ($6,02 \cdot 10^{23}$)

Liuosten molaarisen refraktiivisuuden voidaan osoittaa riippuvan siinä esiintyvien komponenttien molaarisista refraktiivisuuksista kaavan 8 mukaisesti [10].

$$A = \frac{N_1 A_1 + N_2 A_2}{N_1 + N_2} \quad (8)$$

Kaava 8 voidaan helposti jakaa muotoon 9.

$$A = \frac{N_1}{N_{tot}} A_1 + \frac{N_2}{N_{tot}} A_2 \quad (9)$$

jossa $\frac{N_i}{N_{tot}}$ aineen i mooliosuus per tilavuus, yleisesti konsentraatio-osuus, x_i
 N_{tot} kokonaisainemäärä per tilavuus, $N_1 + N_2$

Yhtälöt 6 ja 7 yhdistämällä molaariseksi refraktiivisuudeksi saadaan:

$$A = \frac{N_A}{N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (10)$$

Puhtaalle aineelle pätee lisäksi:

$$\frac{N_A}{N} = \frac{M}{\rho} \quad (11)$$

jossa ρ aineen tiheys, $\frac{g}{l}$
 M aineen moolimassa, $\frac{g}{mol}$

Yhtälöt 10 ja 11 yhdistämällä saadaan:

$$A = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (12)$$

Jos aineiden tiheyden sijasta siirrytään käyttämään niiden partiaalisia tiheyksiä, yhtälö 9 voidaan yhtälön 12 avulla kirjoittaa muotoon:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \rho_1 R_1 + \rho_2 R_2 \quad (13)$$

jossa ρ_i aineen i partiaallinen tiheys, $\rho \cdot x_i$
 R_i aineen i spesifinen taitekerroin, $\frac{A_i}{M_i}$

Tämä voidaan yksinkertaisesti laajentaa koskemaan useampaa kuin kahta komponenttia:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_i \rho_i R_i \quad (14)$$

jossa $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ n_{LL} , tässä työssä yleisesti Lorenz-Lorentz -muuttuja

Tästä huomataan taitekertoimen toimivan pienellä muuttujanvaihdoilla summaavana suureena, jolloin sen käyttö muuttuu mittausteknisesti huomattavasti helpommaksi. Lisäksi voidaan todeta pienten epäpuhtausmäärien vaikuttavan liuoksen taitekertoimeen vain vähän, ja suurin osa vasteen muutoksesta aiheutuu prosessin pääainekomponenttien pitoisuuksista, sillä vaikuttavana kertoimena toimii partiaallinen tiheys. Täten taitekerroinmittaus soveltuu erittäin hyvin useamman vasteen yhdistelmämittaukseen, sillä yksittäisen aineen pitoisuuden nousu ei teorian mukaan muuta muiden yhdisteiden vaikutusta mittaukseen. Tällöin mitaus on puhtaan kombinatorinen ja helposti laskettavissa tarvittavien parametrien määrittämisen jälkeen.

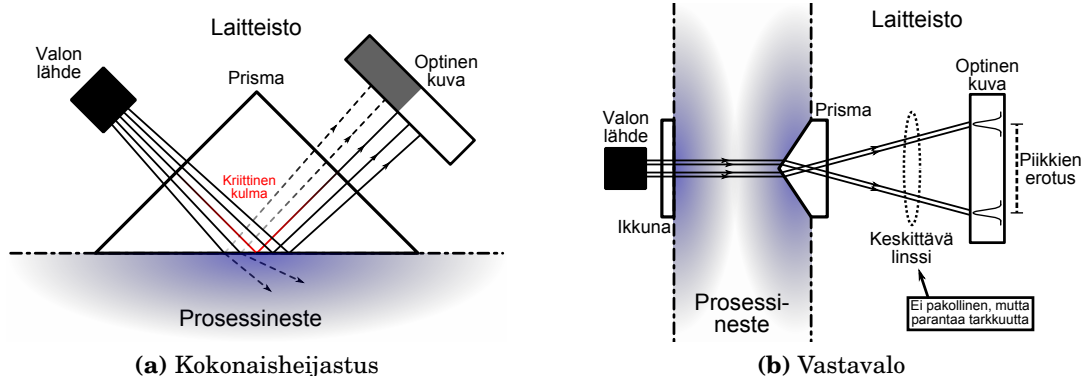
2.1.1 Käytetyn menetelmän kuvaus

Kokonaisheijastukseen (Total Internal Reflection, TIR) perustuva taitekerroinmittaus on ollut käytössä jo pitkään. Eräs ensimmäisistä käyttökohteista on ollut viinin valmistuksessa tarpeellinen rypäleiden sokeripitoisuuden mittaaminen kutsutulla Abbe-refraktometrillä [13]. Myöhemmin vastaavia menetelmiä on sovellettu muun muassa erilaisten kudosnäytteiden mittaamiseen [14], orgaanisten molekyylien taitekertoimen määrittämiseen [15] sekä sellumassan laaduntarkkailuun [16]. Lisäksi laitteistosta on pystytty kehittämään huomattavan tarkka verrattuna muihin taitekerroinmittaustapoihin [17] ja sen sisäisistä virhelähteistä on tehty kattavia tutkimuksia [18]. Muitakin tapoja määrittää liuoksen tai kiinteän näytteen taitekerroin on kehitetty, mutta suurin osa muista mittaustavoista soveltuu huonosti prosessiolosuhteisiin johtuen niiden vaatimasta hyvin ohuesta näytekerroksesta, kuten diffraktiivisissa taitekerroinmittaimissa [15], tai monimutkaisesta näyteastiasta, kuten kaksinkertaiseen heijastumiseen perustuvissa menetelmissä [19, 20].

Kokonaisheijastusmittauksessa pyritään määrittämään niin sanottu kriittinen kulma käytetyn prisman ja tutkittavan näytteen rajapinnalle. Menetelmiä tämän mittaamiseen on kehitetty useita, esimerkiksi tässä työssä käytetty sisäinen heijastus, sekä useissa laboratoriomäärittelyissä käytetty kääntyvän prisman lävitse suoritettu kahdenheijastuksen menetelmä [21]. Viimeksi mainittu menetelmä kuitenkin soveltuu suhteellisen huonosti teollisiin prosesseihin ja niissä käytettyihin määrittelyihin johtuen erillisestä näyteastiasta ja skannausmaisesta toiminnasta, kun prismaa joudutaan kääntämään tarkan kriittisen kulman määrittämiseksi.

Jotta samaa periaatetta voidaan käyttää jatkuvissa kemianprosesseissa, on kehitetty sisäisen heijastuksen menetelmä, jossa prisma pysyy paikallaan ja tiettyyn kohtaan sen pinnalla keskitetään linssien avulla useita eri kulmissa tulevia valonsäteitä. Kuvassa 3a on havainnollistettu laitteiston rakennetta ja valonsäteiden kulkua mittauksen aikana. Tällä tavalla voidaan jatkuvasti mitata useita eri tulokulmia, ja kun heijastuneet säteet ohjataan tarkoitukseen sovitetulla optiikalla esimerkiksi CCD-tyyppiselle (Charge-Coupled Device) rivikameralle, saadaan mitattua heijastuneen valon kulmajakauma, josta voidaan määrittää kokonaisheijastuksen rajakulma ja siitä edelleen liuoksen taitekerroin.

Toinen vartenotettava menetelmä prosessimittauksissa on vastavalomenetelmä [22], jossa valo ohjataan lyhyeltä matkalta prosessiliuoksen lävitse hieman käännetylle prismalle. Tässä menetelmässä taitekerroin määritetään prisman sisään taittuneen valon kulmasta, johon vaikuttaa prosessinesteeseen suhteellinen tai-

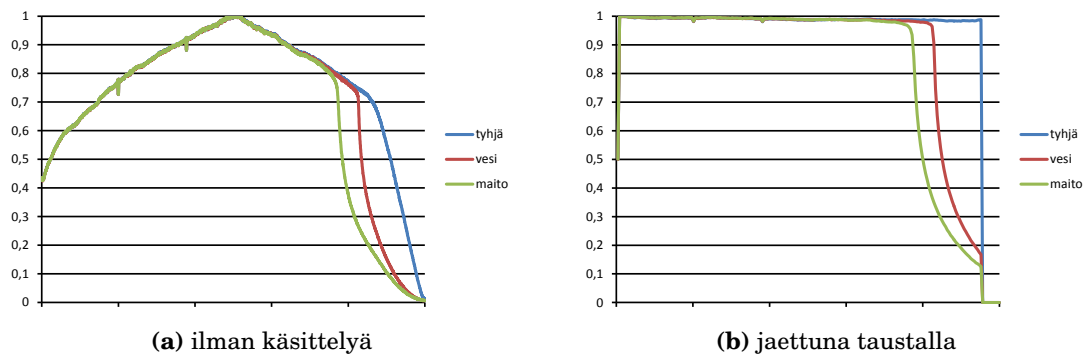


Kuva 3. Taitekerroinmittauslaitteistojen rakenteet.

tekerroin ja prisman kulma. Kuvassa 3b on esitetty tämän menetelmän laitteisto.

Hyvä puoli kokonaisheijastusmittauksissa muihin taitekertoimeen perustuviin mittaamenetelmiin verrattuna on se, että varsinaisen signaalin muodostava valo ei joudu kulkemaan näytteen läpi, jolloin menetelmä mittaa näytteen taitekerrointa sen pintaosista jättäen käytännössä huomiotta kiinteät epäpuhtaudet ja kuplat. Lisäksi menetelmä on suurimmaksi osaksi epäherkkä näytteen sameudelle ja absorbanssille käytetyllä aallonpituudella. Silti vielä kriittisen kulman jälkeen osa valosta tunkeutuu näytteeseen niin kutsuttuna katoavaisena kenttänä (Evanescent wave) ja absorboituu liuokseen [23]. Lisäksi osa ennen kriittistä kulmaa näytteeseen taittuneesta valosta heijastuu takaisin prismaan Fresnel'n yhtälöiden [24] mukaisesti. Valo voi myös sirota takaisin nesteessä olevista partikkeleista, mikä muuttaa heijastuneen valon kulmajakaumaa ennen kokonaisheijastuksen kulmaa.

Yhdessä nämä ilmiöt aiheuttavat optisen kuvan heikentymisen sameissa liuoksissa, vaikka takaisin siroaminen tuottaa näistä kahdesta ilmiöstä selvästi merkittävemmän osan. Näytteen ollessa liian samea kriittisen kulman löytäminen kuvasta muuttuu hyvin ongelmalliseksi. Eräs näistä ongelmista on liuosten optinen epähomogeenisuus, jolloin taitekertoimen käsite ei ole enää tarkasti määritelty. Yleensä kuitenkin pyritään määrittämään samean liuoksen nestefaasin taitekerroin varsinkin partikkelisuspensioissa. Emulsioilla tämäkään ei yleensä ole mahdollista, joten niiden taitekertoimen määrittäminen on erittäin harvinaista. Menetelmiä suspensioiden taitekertoimen määrittämiseen on kehitetty useita [25–27], mutta niiden syvällisempi käsittely jätetään tämän työn ulkopuolelle.



Kuva 4. Sensorin suurimman vasteen mukaisesti normitettut optiset kuvat pikseleittäin sekä ilman käsittelyä että taustan vaikutus poistettuna.

Edustavat optiset kuvat tyhjälle sensorille, tislatululle vedelle ja maidolle on esitetty kuvassa 4a. Kriittisen kulman löytämistä varten kuvista yleensä poistetaan valonlähteen ja optiikan aiheuttama taustan pyöreys, jolloin saadaan kuvan 4b mukaiset kuvat. Näytteistä maidolla on nähtävissä pienessä mittakaavassa suspensioissa tapahtuva optisen kuvan heikentyminen.

2.1.2 Lämpötilan vaikutus

Koska taitekerroin kuvastaa lopulta kaikkien tietyssä yksikkötilavuudessa sijaitsevien molekyylien vaikutusta samassa tilavuudessa vaikuttavaan sähkökenttään, on ymmärrettävää, että siihen vaikuttaa kyseisessä yksikkötilavuudessa sijaitsevien molekyylien määrä. Tämän takia kaavassa 14 esiintyy tutkittavan nesteen tiheys yhtenä muuttujana. Muiden ominaisuuksien pysyessä vakioina lämpötilan suhteen on käytännössä koko lämpötilan aiheuttama muutos johdettavissa muutoksiin näytteen tiheydessä. Käytännön mittauksissa lämpötila myös vaikuttaa osaltaan mittausoptiikkaan aiheuttaen systemaattisia virheitä lämpötilan muuttuessa.

Nesteiden ja varsinkin nesteseosten tiheyden lämpötilakäyttäytymistä on tutkittu, mutta niille ei ole toistaiseksi löydetty yleistä selittävää teoriaa, jonka avulla olisi mahdollista ennustaa niiden tiheyden lämpötilakäyttäytymisen tarpeeksi tarkasti. Kokeellisia kaavoja tiheyden lämpötilakäyttäytymiseen on kehitetty useita, mutta ne kaikki vaativat osittaista vakioiden määrittystä käytännön kokeiden pohjalta. Eräs tehokas tapa pyrkiä kompensoimaan taitekertoimen muutosta laimeissa näytteissä on ensin kompensoida veden tiheyden muutoksen aiheuttamat

muutokset taitekertoimessa ja olettaa muiden muutosten olevan lineaarisia. Tarkempi kompensatio jätetään tämän työn ulkopuolelle sen vaatiman pitkällisen ja monimutkaisen tutkimustyön takia. [28]

2.2 Johtokykymittaus [29]

Kiinteät materiaalit ja nesteet voivat johtaa sähköä. Kiinteissä aineissa tämä johtavuus aiheutuu elektronien kyvystä liikkua enemmän tai vähemmän vapaasti materiaalin sisällä, mutta nesteissä syynä on varattujen ionien liike niitä ympäröivässä nesteessä. Näillä on merkittävänä erona se, että elektronit ovat paljon pienempiä kuin pieninkään ioni, joten niiden liike on suhteellisen vapaata, kun taas ionit joutuvat nesteissä käytännössä työntymään muiden molekyylien ohitse päästäkseen liikkumaan sähkökentän mukaisesti. Tällöin merkittäväksi vaikuttajaksi koko liuoksen sähköjohtokyvylle muodostuu liuoksen viskositeetti, joka kuvastaa liuoksen keskimääräistä vastustusta yksittäisten molekyylien liikkeelle. Eräs approksimaatio ionien mobiliateetille sähköisessä kentässä (μ) on esitetty kaavassa 15, josta nähdään, että ionin mobiliateettiin vaikuttavat sen varaus ja varausten yleinen vaikutus ionien liikkumiseen sekä ympäröivän liuoksen viskositeetti ja ionin koko [30].

$$\mu_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta R_i} \quad (15)$$

jossa	μ_i	ionin i mobiliateetti liuoksessa
	z_i	ionin i varaus
	e	varausvakio
	η	liuoksen viskositeetti
	R_i	ionin i efektiivinen säde

Periaatteessa yksittäisten ionien sähköjohtavuudet ovat suoraan summattavissa määritettäessä koko liuoksen sähköjohtavuutta, mutta johtuen useista käytännön syistä tämä on harvoin mahdollista. Jokainen ioni liuoksessa vaikuttaa myös liuoksen viskositeettiin, jolloin kaikkien muiden ionien aiheuttama sähköjohtavuus muuttuu. Myös yksittäisen ionin ympärillä olevan vastaionipilven koko ja koostumus vaikuttavat ionin efektiiviseen säteeseen, ja lisäksi liuoksen yleisen ionivahvuuden nouseminen vaikuttaa ioniparien dissosioituvuuteen.

Näiden ilmiöiden vaikutus on kuitenkin arvioitavissa, ja voidaan osoittaa, että on mahdollista luoda suhteellisen hyvä sovitus liuosten sähkönjohtavuudelle huomioimalla pelkästään yksittäiset ionit ja yksittäisten ioniparien keskinäiset vaikutukset [31]. Jos oletetaan, että muiden ionien osuudet liuoksessa pysyvät suhteellisen samoina, voidaan todeta kahden ionin konsentraatioiden vaihteluiden vaikuttavan lähes suoraan verrannollisesti liuoksen johtokykyyn.

Yleisesti johtokykyanturit mittaavat liuoksen spesifistä johtokykyä kaavan 16 mukaisesti. Yhtälössä esiintyvää osamäärää $\frac{A}{d}$ kutsutaan yleisesti anturin kennonvakioksi. Se on anturikohtainen valmistajan määrittämä vakio, joka pysyy käytännössä samana anturin käyttöänsä ajan.

$$S = \kappa \frac{A}{d} \quad (16)$$

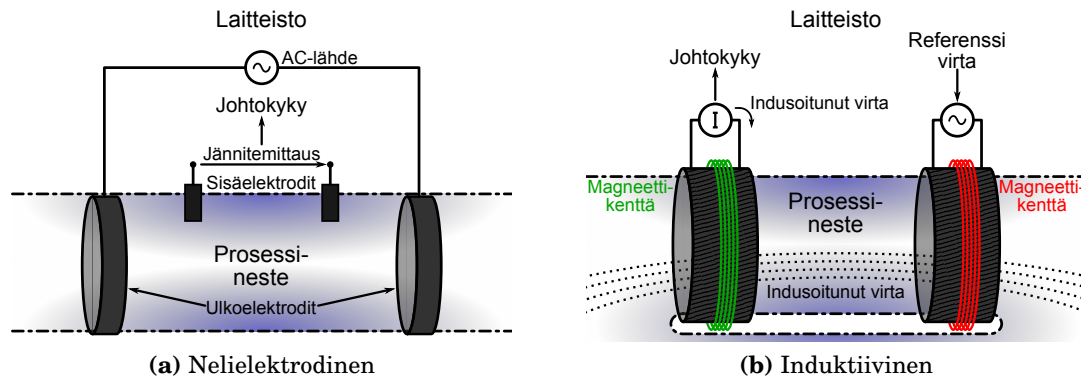
jossa	S	anturin mittaama johtokyky
	κ	liuoksen spesifinen johtokyky
	A	elektrodien pinta-ala
	d	elektrodien välinen etäisyys

Liuoksen spesifisen johtokyvyn voidaan todeta riippuvan suoraan verrannollisesti siinä esiintyvien molekyylien konsentraatioista kaavan 17 mukaisesti [32].

$$\kappa = F \sum_i |z_i| \mu_i c_i \quad (17)$$

jossa	F	Faradayn vakio
	z_i	ionin i varaus
	c_i	ionin i konsentraatio

Täten johtokykymittaus toimii suhteellisen hyvin yhdistelmämittauksen osana, kunhan näytteiden komponentit pysyvät matalissa pitoisuuksissa, jolloin vasteen muutos on lineaarinen konsentraation muutoksen suhteen. Menetelmä on myös yleisesti epäherkkä muille kuin liuoksen pääkomponenteille, olettaen että epäpuhtaudet eivät muuta merkittävästi liuoksen kokonaisviskositeettia.



Kuva 5. Johtokykyantureiden rakenne.

2.2.1 Menetelmän kuvaus

Nesteiden johtokykyä voidaan yleisesti mitata kahdella selvästi toisistaan erottuvalla tavalla. Ensimmäinen tapa on käyttää suorassa kontaktissa nesteen kanssa toimivia elektrodeja. Yksinkertaisin ja vanhin keino on kytkeä tunnettu jännite kahden levyelektrodin välille ja mitata piirissä kulkevaa virtaa. Tässä menettelyssä ongelmaksi muodostuu elektrodipintojen polarisoituminen, jota voidaan merkittävästi vähentää käyttämällä vaihtovirtaa, jolloin virtauksen suuntaa vaihtelee, eikä polarisaatiota pääse syntymään merkittävässä määrin. Tästä saadaan vieläkin kehittyneempi menetelmä käyttämällä neljää elektrodia, joista ulommaisetsynnyttävät ajassa vaihtelevan virran liuokseen, ja näiden ulommaisten elektrodien välissä oleva elektrodiparin välisessä jännitteessä tapahtuvien muutosten suuruudesta voidaan määrittää liuoksen johtokyky.

Kolmas teollisuusprosesseissa usein käytetty mittausmenetelmä on induktioon perustuva mittaus, jonka hyvänä puolena laitteiston sähköisten osien ei tarvitse olla kosketuksissa prosessivirtaukseen. Induktiivisessa mittauksessa renkaan muotoisen anturin sisään on kiedottu kaksi erillistä käämiä, joista toinen on mittauskäämi ja toinen heräte-käämi. Mittauskäämiin indusoituneen virran ja heräte-käämiin syötetyn referenssivirran suhteesta voidaan määrittää liuoksen sähkönjohtavuus. Induktiivisen menetelmän huonona puolena on sen huono soveltuvuus liuoksiin, joiden sähkönjohtavuus on heikko, sillä silloin indusoituneen sähkövirran suuruus jää huomattavan pieneksi verrattuna ajavaan kenttään, ja täten suhteen tarkka laskeminen muuttuu vaikeaksi. Sekä nelielektrodisen, että induktioon perustuvan anturin rakennekaaviot ovat esitettyinä kuvassa 5.

Laboratoriomittauksissa käytettiin perinteistä kaksielektrodista johtokykyanturia, mutta teollisuusprosessissa oli käytössä vaativampiin olosuhteisiin tarkoitettu nelielektrodinen anturi. Tärkein ominaisuus prosessissa käytetyssä laitteessa oli sen kyky kompensoida sekä varsinaisten ajavien elektrodien polarisoitumista suurijohtokykyisessä prosessivirtauksessa että elektrodien yleistä likaantumista pitkällä aikavälillä.

2.2.2 Lämpötilan vaikutus

Lämpötilan muutokset mittauspisteessä vaikuttavat sähkönjohtavuuteen lähinnä kaavassa 15 esiintyvän liuoksen viskositeetin kautta. Suurimmalla osalla nesteistä niiden viskositeetti pienenee lämpötilan noustessa. Tarkkaa kaavaa tälle muutokselle ei ole toistaiseksi esitetty, mutta useita käytännössä toimivia approksimaatioita on käytössä. Nämä approksimaatiot kuitenkin vaativat vakioiden määrittämisen käytännön kokeiden avulla [28,33]. Tässä työssä on käytetty näyteliuoksen viskositeetin approksimointiin niin kutsuttua Andraden yhtälöä [28] joka on esitetty kaavassa 18.

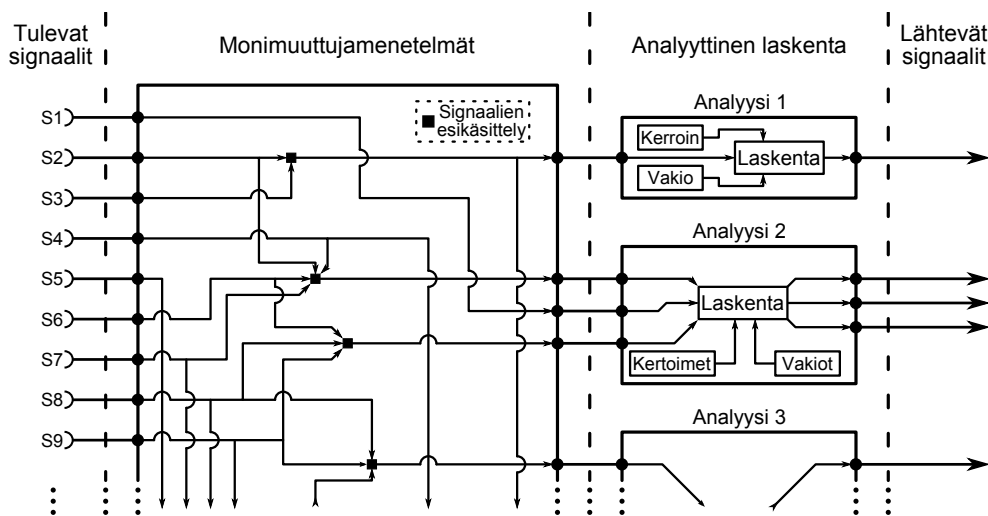
$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (18)$$

jossa A, B Kokeellisesti määritettyjä vakioita
 T liuoksen lämpötila, K

2.3 Monimuuttujamenetelmät [34]

Monissa nykyaikaisissa analyysimenetelmissä tulee ongelmaksi mittausdatan suuri määrä, jolloin niiden käsittely perinteisillä tilastollisilla menetelmillä tai esimerkiksi silmämääräisesti käyttäjän toimesta on muuttunut mahdottomaksi. Mittauksen kannalta olennaiset muutokset saattavat helposti peittyä muun datan kohinaan, tai käyttäjä saattaa keskittyä kahden toisistaan riippuvan mittauspisteen seuraamiseen, vaikka niistä laskettu tunnusluku riittäisi antamaan saman informaation yksinkertaisemmassa muodossa.

Monimuuttujamenetelmien tarkoitus on vähentää laajan mittausjoukon kokoa paremmin perinteisillä menetelmillä käsiteltäväksi. Sitä voidaan pitää esisuodatuksena mittauksille ennen varsinaista laskentaa, ja sen tarkoituksena on tehdä varsinainen tulosten käsittely helpommaksi ja mahdollistaa ei-itsestäänselvien yh-



Kuva 6. Monimuuttujamenetelmien sijoittuminen suhteessa yleiseen analyysimenetelmän vaatimaan laskentaan. Yleensä käsiteltäviä tulevia signaaleita on useita kymmeniä tai satoja.

teyksien ja korrelaatioiden löytämisen mitattavien suureiden välillä. Kuvassa 6 havainnollistetaan tätä suodatusvaikutusta, kun monimuuttujamenetelmiä yhdistetään perinteisempiin analyysimenetelmiin. Viime aikoina monimuuttujamenetelmiä on tutkittu merkittävästi juuri esisuodatuksena perinteisemmissä analyysimenetelmissä [35–37].

Eräs usein käytetty esimerkki monimuuttujamenetelmien käytöstä on spektrofotometrisen datan käsittely [35, 38–43], jossa mittavasta spektraalisesta datasta kyetään löytämään korrelaatioita eri pitoisuuksien muutosten ja spektrin muodon käyttäytymisen välille. Tämänkaltaisen analyysi olisi usein mahdotonta käyttäen ainoastaan perinteisiä analyysimenetelmiä ja tulostenkäsittelytapoja. Lisäksi monimuuttujamenetelmiä voidaan käyttää tuntemattomien näytteiden luokitteluun ennalta määrättyihin luokituksiin [44–47], mutta näiden menetelmien tarkempi käsittely jätetään kehitetyn menetelmän kannalta epäolennaisena tämän työn ulkopuolelle.

Prosessiteollisuuden yksittäisiin mittauksiin monimuuttujamenetelmiä käytetään kuitenkin harvemmin, sillä yleensä ongelmana on saada tarpeeksi mittausta yhdestä pisteestä mittausten liiallisen määrän sijaan. Lisäksi merkittävän datamassan tuottavien mittausten, kuten esimerkiksi spektrofotometrin, liittäminen prosessivirtaukseen on yleensä hankalaa käytännön syiden takia. Etenkin vanhaa aikaisia spektrofotometriset laitteistot ovat verrattain kalliita, alttiita tärinälle ja

likaantumisherkkiä verrattuna yksinkertaisempiin, vain yhtä muuttujaa mittaaviin antureihin.

Kuitenkin eräs käyttökohde prosessiteollisuudessa, johon monimuuttujamenetelmiä on mahdollista soveltaa, on koko prosessin tilan mallintaminen. Yleensä yhdessä tehtaassa on sen koosta riippuen useista kymmenistä aina tuhansiin toisistaan erillisiin mittalaitteisiin, joiden antamaa datamäärää on kuitenkin mahdollista käsitellä korrelaatioiden ja prosessin sisäisten kytkentöjen löytämiseksi.

Tässä työssä oli käytössä vain hyvin pieni joukko mittauksia (taitekerroin, johdotkyky ja lämpötila) verrattuna yleisempiin monimuuttujamenetelmiin, joten mitausten yhdistely ei ollut tarpeellista. Kuitenkin perusperiaate pysyi samana, sillä molemmille halutuille pitoisuuksille määritettiin korrelaatio mitattuihin vasteisiin, joita käytettiin hyödyksi laskettaessa pitoisuudet tuntemattoman näytteen vasteista. Lämpötilamittausta käytettiin kompensoimaan lämpötilan vaikutusta itse vasteisiin sekä vasteiden ja pitoisuuksien välisiin korrelaatioihin.

Pohjimmiltaan kyseessä on yhtälöryhmän ratkaisu, jossa yhtälöitä pitää olla vähintään yhtä monta kuin tuntemattomia suureita, jotta ratkaisu on edes mahdollista. Koska tässä työssä oli käytössä vain kaksi mittausta, voidaan prosessista määrittää vain kaksi itsenäistä pitoisuutta. Tämän vuoksi joudutaan tekemään oletus, että muut pitoisuudet pysyvät suhteellisen muuttumattomina. Jos prosessista haluttaisiin määrittää enemmän kuin kaksi pitoisuutta yhtäaikaan, pitäisi itsenäisiä mittauksia myös lisätä vastaavasti.

3 Mittausjärjestelyt

Tässä työssä suoritettiin mittauksia kolmessa eri paikassa kolmella laitteistolla. Määrittämiä tehtiin koelaboratoriossa Vantaalla K-Patents Oy:n tiloissa menetelmän alkukehityksen aikana, varsinainen prosessimittaus suoritettiin Kemissä Stora Enson Veitsiluodon sellutehtaalla laitteilla, jotka olivat jo ennen työn alkua asennettuina prosessivirtaan, ja vertailukokeet menetelmän toiminnan ja tulosten oikeellisuuden varmistamiseksi tehtiin Veitsiluodon sellutehtaan vanhoissa laboratoriotiloissa Stora Enso Oy:n ystävällisesti lainaamilla laitteistoilla. Seuraavassa kuvaillaan laitteistot ja koejärjestelyt kaikissa kolmessa sijainnissa.

3.1 Mittausjärjestelyt testilaboratoriossa

Menetelmän kehityksen alustavat laboratoriokokeet suoritettiin K-Patents Oy:n tiloissa Vantaalla, jossa laitteistona käytettiin K-Patents Oy:n refraktometriä PR-23-AC sekä Jenway 4510 -johtokykymittaria, johon kuuluivat lukija ja kaksielektrodiminen johtokykyanturi. Refraktometri oli samankaltainen kuin itse prosessissa käytetty, mutta laboratoriomittauksissa laite oli asetettuna pöydälle ja sen päälle oli asennettu näytteenpidin, jonka avulla näyte saatiin pysymään sensorin päällä ilman, että se vuotaisi ympäristöön. Lisäksi näytteenpidin oli rakennettu siten, että sen vaipassa kyettiin kierrättämään vettä läheisestä lämpöhauteesta, joten mittauksia voitiin suorittaa termостоituina eri lämpötiloihin. Johtokykyanturi upotettiin refraktometrin päällä olleeseen näytteenpitimeen mittauksen aikana ja näytettä sekoitettiin käsin. Tämä johtui siitä, ettei käytettävissä olleella lämpöhauteella pystytty termостоimaan erillistä johtokykymittausta.

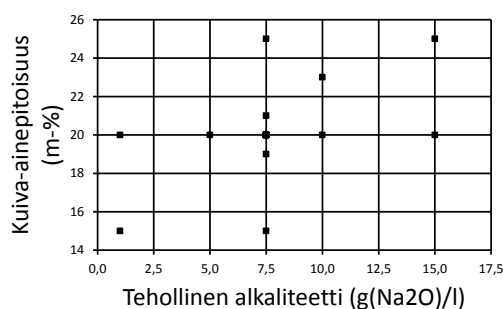
Kokeissa käytetyt kemikaalit hankittiin yleisiltä tavarantoimittajilta, ja niiden valinnassa pyrittiin ottamaan huomioon kokeellisen osuuden vaatimia laimennoksia ja kemikaalien kulutusta. Kaikki käytetyt kemikaalit ovat ligniiniä lukuunottamatta analyysilaatua, joten niiden pitoisuuksista voidaan olla suhteellisen varmoja. Tarkemmat tiedot työssä käytetyistä reagensseista on esitetty taulukossa 1.

Ligniiniä toimittaa käytännössä yksi ainut valmistaja, ja koska se on teollisuudesta kerättyä materiaalia, ei siitä ole saatavilla analyysilaatuista reagenssia. Käytetyn ligniinin osalta sen valmistaja Sigma-Aldrich ei ilmoita analyysitodistuksessa määritysten virherajoja, ja reagenssin luvataan olevan ligniiniä tai sen fraktioita.

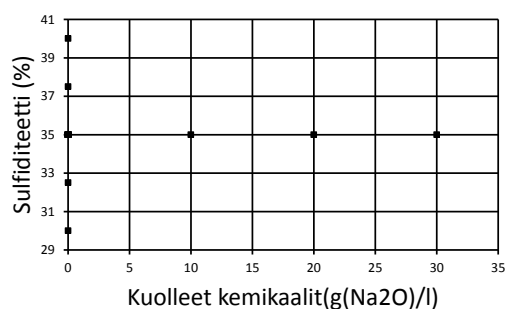
Liuosten laimennukseen käytettiin ionivaihdettua vettä, joka tuotettiin laskeamalla normaalia vesijohtovettä Elgacan B114 ioninvaihtajan läpi. Taulukossa 2 on

Taulukko 1. Laboratoriokokeissa käytetyt reagenssit.

Yhdiste	Pitoisuus	Tarkkuus	Epäpuhtaudet	Valmistaja
NaOH	1,000 M	$\pm 0,003$ M	-	Merck
Na ₂ S	62 m-%	58–64 m-%	N, SO ₃ , S ₂ O ₃	BDH
Lignini	-	-	-	Prolabo
Na ₂ CO ₃	99,9 m-%	-	K, Ca, S, Cl, SiO ₄ , N, PO ₄ , Al, Pb, Fe, Mg	Sigma Aldrich BDH Prolabo



(a)



(b)

Kuva 7. Mittauspisteiden sijoittuminen pitoisuuksien mukaan.

esitettyinä tehtyjen koeliuosten suunnitellut pitoisuudet, joita havainnollistetaan kuvissa 7. Kokeet on pyritty asettamaan tehdasprosessin normaalin pitoisuusalueen ympäristöön siten, että tuloksia tarvitsee laskennassa ainoastaan interpoloida ekstrapoloinnin sijaan. Kuolleilla kemikaaleilla tarkoitetaan sellunkeittoprosessin kannalta ylimääräisiä yhdisteitä ja kemikaaleja, kuten karbonaatteja ja muita alkaliyhdisteitä natriumhydroksidin ja natriumsulfidin lisäksi.

Ennalta tunnetuista ongelmista suurin oli se, että todellisen mustalipeän keinotekoinen jäljittely laboratoriossa on erittäin vaikeaa, sillä mustalipeän sisältämien orgaanisten yhdisteiden tarkka koostumus ei ole tiedossa, eikä sen määrittäminen ei ole yksinkertaista. Lisäksi pitoisuudet ja tarkka koostumus muuttuvat prosessiolosuhteista riippuen. Varsinkin kulloinkin prosessissa käytetty puulajia vaikuttaa erittäin voimakkaasti mustalipeän koostumukseen, ja jopa puiden kasvupaikka saattaa muuttaa niiden kemiallista koostumusta [5, 16]. Lisäksi mustalipeässä esiintyvien suolojen vaikutuksen ennustaminen ja kompensointi etukäteen ovat

Taulukko 2. Suunnitelma suoritetuista laboratoriokokeista ja eri kemikaalien pitoisuuksista yksittäisissä kokeissa.

Näytesarja	Näyte	Tehollinen alkali ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)	Sulfidi-teetti (mol-%)	Ligniini-pitoisuus (m-%)	Kuolleet kemikaalit ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)
Tehollinen alkaliteetti	N-01	1,0	35,0	20,0	0,0
	N-02	5,0			
	N-03	7,5			
	N-04	10,0			
	N-05	15,0			
Ligniini	N-06	7,5	35,0	15,0	0,0
	N-07			19,0	
	N-03			20,0	
	N-08			21,0	
	N-09			25,0	
Yhteisvaikutus	N-10	1,0	35,0	15,0	0,0
	N-03	7,5		20,0	
	N-11	10,0		23,0	
	N-12	15,0		25,0	
Sulfidi-teetti	N-13	7,5	30,0	20,0	0,0
	N-18		32,5		
	N-03		35,0		
	N-19		37,5		
	N-14		40,0		
Kuolleet kemikaalit	N-03	7,5	35,0	20,0	0,0
	N-15				10,0
	N-16				20,0
	N-17				30,0

hyvin hankalia, sillä suolojen tarkkaa koostumusta ja pitoisuutta ei toistaiseksi osata ennustaa, eikä siitä ole myöskään saatavilla valmiita määrittäyksiä.

Mustalipeän hankalasti toistettavan luonteen vuoksi tässä työssä päätettiin keskittyä muutamaa tärkeimpään komponenttiin ja tutkia niiden vaikutusta olettaen epävarmojen komponenttien pitoisuuksien pysyvän suhteellisen muuttumattomina mittauksen tarvitsemilla aikajänteillä. Lisäksi on hyvä huomata molempien käytettyjen mittausten olevan periaatteeltaan summaavia mittauksia, jolloin pienet vaihtelut epäpuhtauksissa aiheuttavat vain pieniä vaihteluita vasteissa. Laboratoriokokeiden tavoite oli antaa suuntaa-antavaa tietoa prosessin käyttäytymis-

sestä ja varsinkin mitattavien suureiden muutoksista eri komponenttien suhteen.

Näytteiden ominaisuuksia ei erikseen varmistettu tarkistusmäärityksillä niiden suhteellisen monimutkaisen suoritustavan ja koelaboratoriosta puuttuvien välineiden takia. Sen sijaan oletettiin, että niille etukäteen lasketut arvot pitivät paikkansa näytteenvalmistuksen jälkeen.

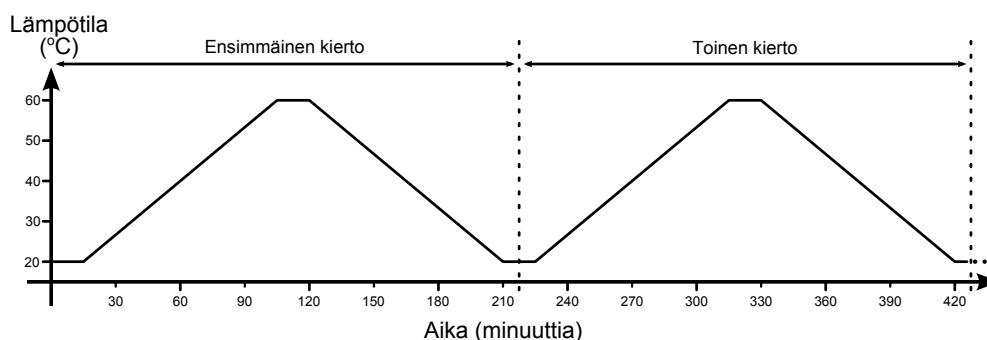
Ensimmäisten mittausten yhteydessä havaittiin käsin talteen otetun mittausdatan olevan riittämätöntä ja sen epäiltiin myös tietyissä tilanteissa olevan virheellistä, joten suurin osa kokeista uusittiin, kun datankeräys ja -tallennus oli saatua lisättyä työssä kehitettyyn ohjelmaan. Tämä lisäsi mittausten arvioitua luotettavuutta muun muassa mahdollistamalla tulosten keskiarvoistamisen pidemmältä mittausväliltä sekä poistamalla mahdolliset virheet mittaustulosten kirjaamisessa.

Johtokykyanturissa havaittiin esiintyvän hieman muistiefektiä, eli mittaustuloksiin vaikutti osittain se, mitä näytteitä sillä oli mitattu ennen sen hetkistä näytettä. Vaikka anturi huuhdeltiin erittäin tehokkaasti ionivaihdetulla vedellä jokaisen mittauksen välissä, oli ilmiö silti havaittavissa. Korjaustoimenpiteenä kaikki näytesarjat mitattiin pitoisuusjärjestyksessä laimeimmasta väkevimpään siten, että perusnäyte N-03 sijoitettiin oikeaan kohtaan kussakin sarjassa. Lopputuloksena näyte N-03:n vasteet määritettiin viisi erillistä kertaa.

Lämpötilamittauksia varten tehtiin näytteet vastaavalla tavalla, mutta mitausastia suljettiin foliolla ja pyrittiin tiivistämään mahdollisimman tehokkaasti parafiinikalvolla näyteliuoksen haihtumisen estämiseksi. Ajon aikana lämpötilaa hallittiin vesihauteella, jonka lämpötila nostettiin puollessatoista tunnissa kahdestakymmenestä asteesta kuuteenkymmeneen, pidettiin siellä neljännestantin ajan ja sen jälkeen laskettiin yhtä hitaasti takaisin kahteenkymmeneen asteeseen. Kulkekin näytteelle näitä kiertoja suoritettiin kaksi peräkkäistä. Lämpötilanohjausta ja kiertojen asettumista on havainnollistettu kuvassa 8. Jokainen näyte ajettiin eri päivänä johtuen yhdestä mittauslaitteistosta ja yhden täyden ajon vaatimasta noin seitsemän tunnin ajasta. Näyteastian tiivistykseen käytetyn parafiinikalvon sulamispiste (69 °C) rajoitti ylimmän lämpötilan kuuteenkymmeneen asteeseen.

3.2 Mittausjärjestelyt teollisuusprosessissa

Tähän työhön liittyvät kokeelliset osuudet suoritettiin Stora Enso Group Oyj:n tehtaalla Veitsiluodossa, jossa mittalaitteet (K-Patents Oy:n PR-23-SD refraktometri ja Metso Oyj:n Kemotron 3113 johtokykymittari) oli sijoitettu pyörrelauhtimen jäl-

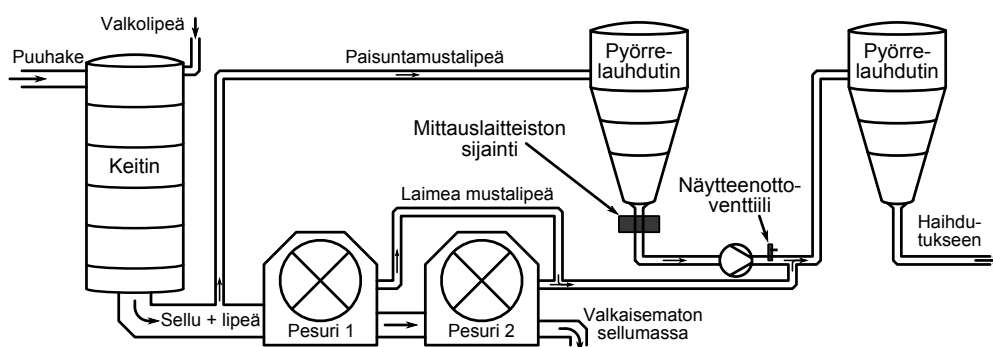


Kuva 8. Lämpötilan ohjausarvon muuttuminen lämpötila-ajojen aikana. Lisäksi eriteltynä kahden lämpötilakierron asettuminen toistensa suhteen.

keiseen syöksyputkeen. Laajemmassa mittakaavassa laitteistot ovat suhteellisen lähellä keitintä ja mittaavat käytännössä mahdollisimman lähellä keitintä siitä poistuvan ns. paisuntamustalipeän pitoisuuksia. Havainnollistava kaavio mittalaitteistojen sijoittumisesta prosessissa on esitetty kuvassa 9.

Laboratoriomäärittelyksiä varten näytteet otettiin mahdollisimman läheltä mitauspistettä, jossa kuitenkin oli valmis näytteenottoyhde. Yhde oli hieman epäoptimaalisessa paikassa noin kaksikymmentä metriä myöhemmin pumpun jälkeen, mutta tulosten arvioidaan silti olevan suhteellisen hyviä, sillä näytteenotossa on muutenkin viivettä suhteessa varsinaiseen mittaukseen, ja mittaustulos pysyi suhteellisen tasaisena eron aikavälillä, jonka arvioitiin olevan noin minuutti.

Keittimen loppupuolella keittolipeä poistuu kuumana ja korkeassa paineessa pois prosessista paisumalla. Jatkokäsittelyprosessien takia paisuntalipeä pitää jäähdyttää ja päästää lähelle normaalipainetta, jotta siitä voidaan poistaa esimerkiksi suopa ennen haihduttamoa. Tämä paineenalennus tehdään yleensä peräkkäisillä



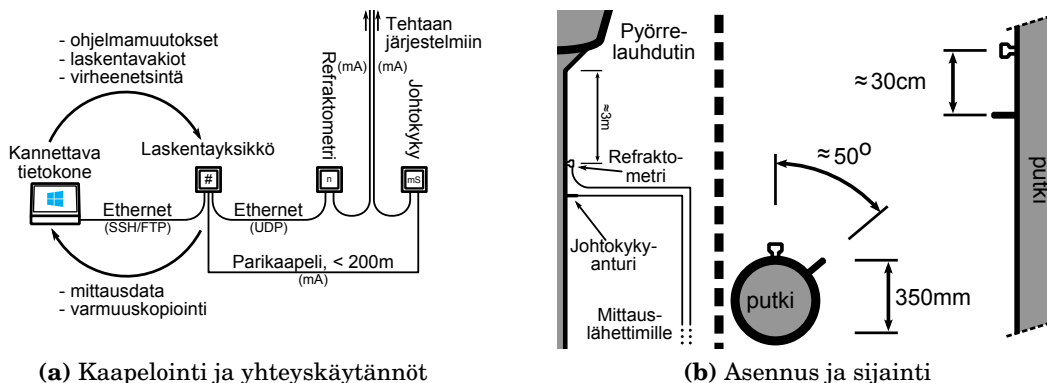
Kuva 9. Mittalaitteiden sijainti teollisuusprosessissa.

pyörrelauhduttimilla, joita kyseisellä keittämöllä oli yhteensä kolme. Pyörrelauhduttimissa nesteet ohjataan pyörteeksi suppiloon, jossa paineen alennus aiheuttaa voimakasta kuohuntaa. Suppilon alapuolelta nestevirtaus ohjataan takaisin prosessiin pystysuoralla putkella.

Prosessiolosuhteet valitussa mittauspisteessä ovat hyvin vaativat varsinkin johdokymmittaukselle. Prosessivirtaus on hyvin emäksinen, lämpötila pysyttelee suurimman osan aikaa yli sadassa asteessa, ja lisäksi paine on huomattava, vaikka sitä on jo alennettu kertaalleen. Lisäongelmia jatkuvalle mittaukselle aiheuttaa se, että nestepinta ei syöksyputkessa välttämättä riitä aivan mittauslaitteistojen kohdalle, jolloin fyysisesti hieman ylemmäs pystysuorassa putkessa asennetun refraktometrin kohdalla saattaa olla pelkkää ilmaa, jolloin kyseisestä mittauksesta ei välttämättä aina saada tuloksia. Anturi kuitenkin kykenee tunnistamaan tämän tilanteen itsenäisesti, joten kyseiset mittausajankohdat voidaan poistaa laskennasta. Näytteen puuttuminen on kuitenkin harvinaista ja keskittyy lähinnä jyrkkiin muutoksiin prosessiolosuhteissa, ylös- ja alasajoihin sekä mahdollisesti puulajin vaihtoon. Näiden tilanteiden vaikutus jätetään tämän työn ulkopuolelle, sillä riittävää varmuutta menetelmän tarkkuudesta tai oikeellisuudesta nopeasti muuttuvissa olosuhteissa on vaikea hankkia.

Käytettyjä mittauslaitteita ei ollut asennettu aivan samaan kohtaan, vaan johdokymmittarin anturi oli asennettu noin kolmekymmentä senttimetriä refraktometrin alapuolelle pystysuorassa putkessa, jolloin käytännössä laitteet eivät mitata täysin samaa kohtaa prosessista samalla hetkellä. Tässä työssä on oletettu, ettei virtauksen pitoisuudessa tapahdu niin nopeita muutoksia, että tällä sijain-tierolla olisi merkittäviä vaikutuksia mittauksen oikeellisuuteen. Prosessin arvioitu virtausnopeus mittauspisteessä vaihtelee välillä $0,83 - 1,14 \text{ m/s}$, joten pahimmillaankin mittauslaitteistojen välinen aikaero on alle puoli sekuntia. Koska mittausten ajoittaminen alle sekunnin tasolla on muutenkin vaikeaa johtuen erilaisien käytössä olevien kommunikaatioprotokollien nopeudesta ja laitteiden sisäisistä mittaussykleistä, voidaan approksimoida mittausten tapahtuvan yhtä aikaa. Lisäksi, jos halutaan ottaa laitteiden sijainti huomioon, pitäisi ottaa myös huomioon se, että laitteet sijaitsevat eri puolilla putkea pystysuuntaisen eronsa lisäksi. Tästä voi syntyä eroa mittauksiin, koska pyörrelauhdin saattaa aiheuttaa epätasaisuuksia virtausprofiliin putken sisällä vielä sillä noin kolmen metrin etäisyydellä, jolla anturit sijaitsevat.

Kummallakin mittalaitteella on oma mittauslähetin, joka oli valmiiksi asennettuna suhteellisen lähellä kyseisiä laitteita keittimen alaosaan ympäröivässä raken-



Kuva 10. Laitteiston kaapelointi ja tarkka asennus tehtaassa.

nuksessa. Näistä kummastakin vedettiin johdotukset tätä työtä varten koottuun laskentayksikköön refraktometriltä ethernetkaapelilla ja johtokykymittarilta milliampeerilähtönä. Tarkempi kaavio laitteiston kaapeloinnista ja kytkennöistä löytyy kuvasta 10a. Kuvassa 10b havainnollistetaan mittauksessa käytettyjen antureiden sijoittumista toistensa ja pyörrelauhduttimen suhteen.

Laskentayksikkö kasattiin erikseen tätä työtä varten, ja koska tarkoituksena oli vain osoittaa tämän kaltaisen mittauksen periaatteellinen toimivuus, sen suunnittelussa käytettiin valmiiksi saatavilla olevia osia ottamatta kantaa niiden kestävyteen tai tuotantohintaan. Ethernetkytkennät reititettiin yksikön sisällä olevan ethernetkytkimen kautta, joka ohjasi liikennettä anturin, laskentatietokoneen ja konversioserverin välillä. Antureilta tuleva data siirrettiin laskentatietokoneelle refraktometriltä ethernetiäyhteyttä käyttäen ja johtokykymittarin kytkemistä varten laskentatietokoneeseen liitettiin AD-muunnin, jonka avulla johtokykymittarin milliampeerilähtönä tuleva data saatiin muutettua digitaaliseen muotoon laskentaa varten.

Laskentatietokoneena toimi Raspberry Pi -mallinen Linux-pohjainen pientietokone sen nopean saatavuuden vuoksi. Laskennan jälkeen lasketut arvot siirrettiin Ethernet-liitännän välityksellä K-Patents Oy:n omaa tuotantoa olevalle kommunikaatioyksikölle, joka muuntaa arvot analogiseksi milliampeeriviestiksi. Milliampeeriviesti (4–20 mA) on edelleen yleisin tapa siirtää mittaussignaaleja prosessiteollisuuden laitosten ohjausjärjestelmiin. Laskentadatan keräystä varten laskentayksikön kytkimen kautta pystyttiin ottamaan etäyhteys laskentatietokoneeseen ja näin saamaan tarvittaessa myös laskentayksikön keräämä mittaustieto sekä muuttamaan laskentatietokoneen ohjelmointia tarpeen mukaan.

3.3 Mittausjärjestelyt tehdaslaboratoriossa

Työssä kehitetyn menetelmän toimivuus tarkastettiin vertaamalla laitteiston laskemia arvoja prosessivirtauksesta otettujen näytteiden laboratoriossa määritettyjä arvoja vastaan. Näytteenoton suoritti tehtaan käyttöhenkilökunta mahdollisimman läheltä mittauslaitteistojen sijaintia. Näytteitä pyrittiin hankkimaan kellon ympäri noin kahden tunnin välein, jotta saataisiin tietoa prosessin ja mittauksen käyttäytymisestä eri vuorokaudenaikoina. Näytteenottoväli määritettiin siten, että yhden vuorokauden näytteille olisi mahdollista suorittaa laboratoriomääritykset seuraavan työpäivän aikana. Näytteisiin merkittiin käyttöhenkilökunnan toimesta kellonaika, jotta laboratoriomääritysten tuloksia voitiin verrata laitteiston tallentamaan mittausdataan.

Mustalipeänäytteiden kuiva-ainepitoisuus määritettiin Mettler LJ16 -infrapunaunilla. Laitteiston vaaka taarattiin alumiiniastian ja lasikuitulapun kanssa, lapulle imeytettiin noin kaksi millilitraa mustalipeänäytettä, jonka jälkeen kokonaisuutta lämmitettiin 120°C lämpötilassa, kunnes sen paino ei enää merkittävästi muuttunut. Laitteisto laski automaattisesti näytteen kuiva-ainepitoisuuden sen alku- ja loppupainojen perusteella.

Mustalipeän tehollinen alkaliteetti pyrittiin määrittämään puunjalostusteollisuudessa yleisesti käytössä olevan standardin [48] mukaisesti niin kutsutulla ABC-titrauksella, joka on kehitetty alkaliteettien määrittämiseen valko- ja viherlipeästä. Menetelmän kuitenkin havaittiin soveltuvan mustalipeän määrittämiseen heikosti, johtuen mustalipeän erittäin tummasta väristä. ABC-titrauksessa pyritään havaitsemaan indikaattorin värinmuutos tummansinisestä valkoiseksi, ja siinä käytetyt reagenssit aiheuttavat mustalipeässä valkoisen sakan muodostumista titrausalueella. Näiden muutosten erottaminen toisistaan havaittiin kokeissa hyvin vaikeaksi ja koetitrausten väliset vaihtelut tuloksissa olivat merkittäviä.

Tämän vuoksi tehollinen alkaliteetti päätettiin määrittää Veitsiluodon tehtaan oman toimintaohjeen mukaisella potentiometrisellä titrauksella, jossa kahdenkymmenen millilitran mustalipeänäytettä laimennetaan ensin viidelläkymmenellä millilitralla tislattua vettä, siihen lisätään kolmekymmentä millilitraa bariumkloridia ja titrataan 1M -suolahapolla pH-arvoon 11 mahdollisimman nopeasti. Mittauksen havaittiin toimivan suhteellisen hyvin, vaikkakin käytetty Mettler MP225 -pH-mittari ei suostunutkaan stabiloitumaan, vaan heilahteli jatkuvasti noin $\pm 0,1$ pH-arvoa. Tämän heilahtelun takia jokainen mustalipeänäyte pyrittiin titraamaan kolme kertaa ja käyttämään tulosten laskentaan määritysten keskiarvoa. Reagens-

sien vähyyden vuoksi tästä jouduttiin luopumaan ja lähes jokaisesta näytteestä suoritettiin vain yksi titraus.

Laboratoriomääritysten oikeellisuuden varmistamiseksi lähetettiin lisäksi yksi mustalipeänäyte päivässä tehtaan oman keskuslaboratorion analysoitavaksi. Tehtaan laboratorion ilmoittamia pitoisuuksia voidaan siten verrata itsetehtyjen laboratoriomääritysten tuloksiin systemaattisten virheiden löytämiseksi. Tulosten tarkkuuden parantamiseksi nämä näytteet tirattiin laboratoriossa kolme kertaa kukin ja laskentaan käytettiin tulosten keskiarvoa.

4 Mittaustulosten laskenta

Tämän työn pääasiallinen tarkoitus oli kehittää menetelmä, joka määrittää toivottujen komponenttien, tehollisen alkaliteetin ja ligniinin, pitoisuudet kahden eri mittaussuuremäärän avulla. Edellisessä luvussa on käsitelty mittaustulosten hankintaa tämän työn kuluessa, ja tässä kappaleessa keskitytään näiden mittaustulosten käsittelyyn sekä laskentamallin muodostamisessa että itse laskentamallin sisällä laskettaessa haluttuja pitoisuuksia.

4.1 Teorian mukainen laskennallinen malli

Kuten luvussa 2 on esitetty, riippuvat molemmat mitattavat suureet käytännössä lineaarisesti mitattavan liuoksen pitoisuuksista. Ainoana vaatimuksena on se, että taitekerrointa ei voida käyttää suoraan, vaan siitä on ensin laskettava kaavan 14 mukaisesti tunnusluku, joka riippuu suoraan pitoisuuksista. Alkuperäisenä oletuksena käytettiin sitä, että kaikkien kokeissa käytettyjen aineiden vaikutus kumpaankin suureeseen olisi positiivinen ja kuvattavissa yksinkertaisella ensimmäisen asteen yhtälöllä, jonka kerroin riippuisi lämpötilasta ja vakio pääosin muista näytteessä olevista aineista. Kirjallisuusarvoja näille ei kuitenkaan pyritty määrittämään, sillä oletuksena kuitenkin oli, ettei täysin vastaavia näytteitä tai näytematriisia ole käytetty muissa tutkimuksissa. Koska kertoimet ja vakiot kuitenkin määritettiin laboratorioskokeiden perusteella, olisi ollut turhaa pyrkiä saamaan alustavia arvoja erillisistä tutkimuksista, joiden näytematriisi olisi todennäköisesti ollut aivan erilainen.

Ennakkotietojen pohjalta mittaussuureisiin vaikuttavia tekijöitä teollisuusprosesseissa arvioitiin olevan:

- lämpötila
- tehollinen alkaliteetti
- kuiva-ainepitoisuus
- sulfiditeetti
- muiden alkaliyhdisteiden pitoisuus.

Näistä lämpötila on suoraan mitattavissa, ja sulfiditeetin ja muiden alkaliyhdisteiden pitoisuuden arvioitiin kirjallisuuden [2, 5] perusteella pysyvän suhteellisen vakioina, sillä niihin vaikuttavat pääasiallisesti tehtaan käyttämä raaka-aine sekä

muut tehtaasta riippuvat tekijät, jotka eivät kuitenkaan yleensä muutu ajan myötä. Taitekertoimesta ja johtokyvystä laskettaviksi arvoiksi jäävät tehollinen alkaliteetti ja kuiva-ainepitoisuus. Periaatteellinen laskentamalli kummallekin mittasuurelle on esitetty kaavoissa 19 a ja b.

$$n_{LL} = \sum a_i x_i + c \quad (19a)$$

$$\kappa = \sum b_i x_i + d \quad (19b)$$

jossa	n_{LL}	Lorenz-Lorentz -muuttuja, $\frac{n^2-1}{n^2+2}$
	x_i	aineen i pitoisuus näytteessä
	a_i	aineen i vaikutus näytteen taitekertoimeen
	b_i	aineen i vaikutus näytteen johtokykyyn
	c	veden vaikutus näytteen taitekertoimeen
	d	veden vaikutus näytteen johtokykyyn

Kun näihin kaavoihin sijoitetaan mustalipeäliuoksessa esiintyvät komponentit, saadaan kaavojen 20 mukaiset kaavat molemmille suureille.

$$n_{LL} = a_{ea}x_{ea} + a_{ka}x_{ka} + a_s x_s + a_{ma}x_{ma} + c \quad (20a)$$

$$\kappa = b_{ea}x_{ea} + b_{ka}x_{ka} + b_s x_s + b_{ma}x_{ma} + d \quad (20b)$$

jossa	ea	tehollinen alkaliteetti
	ka	kuiva-aine
	s	sulfiditeetti
	ma	muut alkaliyhdisteet

Nämä kaavat yksinkertaistuvat muotoon 21, kun otetaan huomioon oletetus, että sulfiditeetti ja muiden alkaliyhdisteiden pitoisuus pysyvät vakioina.

$$n_{LL} = a_{ea}x_{ea} + a_{ka}x_{ka} + C \quad (21a)$$

$$\kappa = b_{ea}x_{ea} + b_{ka}x_{ka} + D \quad (21b)$$

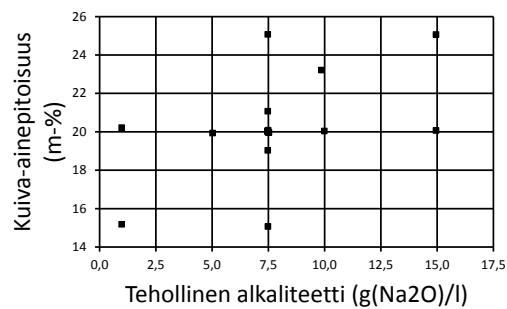
jossa	C	$a_s x_s + a_{ma}x_{ma} + c$
	D	$b_s x_s + b_{ma}x_{ma} + d$

Taulukko 3. Pitoisuusmittauksissa suoritettut laboratoriokokeet. Nimelliset ja todelliset pitoisuudet laskettuina punnitustuloksista.

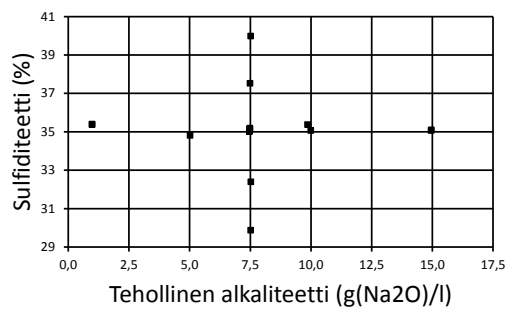
Näyte	Tehollinen alkali ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)		Sulfiditeetti (mol-%)		Ligniini-pitoisuus (m-%)		Kuolleet kemikaalit ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)	
	nimellinen	todellinen	nimellinen	todellinen	nimellinen	todellinen	nimellinen	todellinen
N-01	1,0	0,99	35,0	35,37	20,0	20,21	0,0	0,00
N-02	5,0	5,03	35,0	34,80	20,0	19,93	0,0	0,00
N-03	7,5	7,48	35,0	35,08	20,0	20,03	0,0	0,00
N-04	10,0	10,00	35,0	35,06	20,0	20,03	0,0	0,00
N-05	15,0	14,95	35,0	35,06	20,0	20,06	0,0	0,00
N-06	7,5	7,49	35,0	35,18	15,0	15,06	0,0	0,00
N-07	7,5	7,48	35,0	35,08	19,0	19,03	0,0	0,00
N-08	7,5	7,48	35,0	35,08	21,0	21,07	0,0	0,00
N-09	7,5	7,48	35,0	35,15	25,0	25,06	0,0	0,00
N-10	1,0	0,99	35,0	35,39	15,0	15,18	0,0	0,00
N-11	10,0	9,87	35,0	35,37	23,0	23,21	0,0	0,00
N-12	15,0	14,96	35,0	35,09	25,0	25,06	0,0	0,00
N-13	7,5	7,52	30,0	29,87	20,0	19,95	0,0	0,00
N-14	7,5	7,52	40,0	39,98	20,0	19,95	0,0	0,00
N-15	7,5	7,47	35,0	35,00	20,0	20,01	10,0	10,01
N-16	7,5	7,48	35,0	35,11	20,0	20,01	20,0	19,99
N-17	7,5	7,48	35,0	35,15	20,0	20,01	30,0	30,00
N-18	7,5	7,53	32,5	32,39	20,0	19,96	0,0	0,00
N-19	7,5	7,49	37,5	37,52	20,0	20,08	0,0	0,00

Näiden kaavojen havaittiin selittävän erittäin hyvin pitoisuuksien muutokset vakio- λ -lämpötilassa tehtyjen laboratoriokokeiden osalta. Taulukossa 3 on esitetty tehtyjen koeliuosten halutut pitoisuudet ja punnituksien perusteella lasketut pitoisuudet pitoisuusmittauksissa. Niiden sijoittumista eri pitoisuuksien suhteen on havainnollistettu kuvissa 11a-f. Vastaavat arvot lämpötilakokeille on esitetty taulukossa 4.

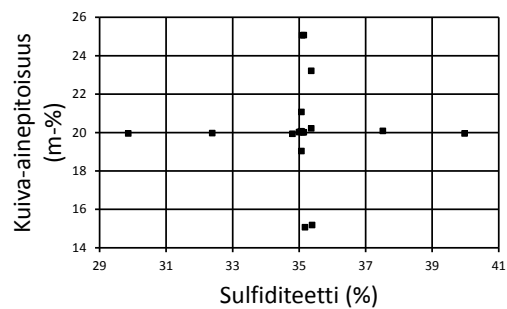
Lämpötilakompensaatio suoritettiin määrittämällä kummankin halutun yhdisteen pitoisuuden vaikutus lämpötilakompensaatiokertoimeen kullekin vasteelle, sekä yleinen kompensatiokerroin, joka ottaa huomioon muiden komponenttien sekä veden lämpötilakäytöksen. Kun näin saadut uudet muuttujat lisätään kaavoi-



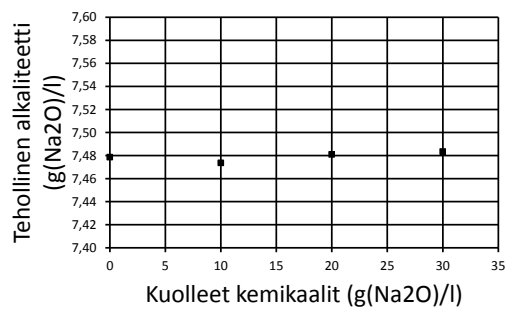
(a)



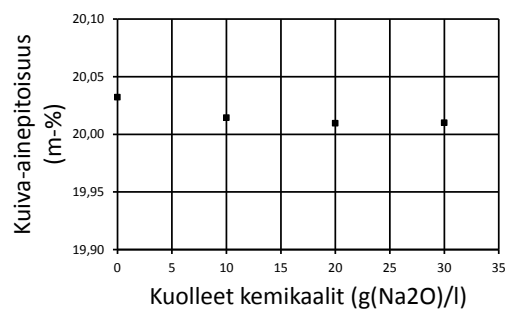
(b)



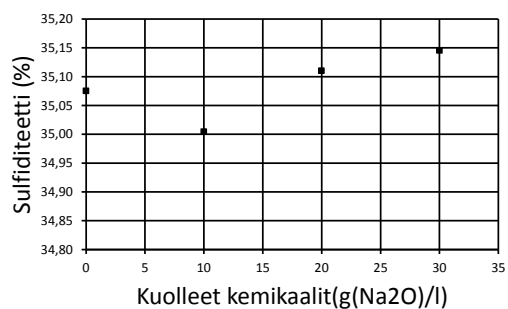
(c)



(d)



(e)



(f)

Kuva 11. Mittauspisteiden todellinen sijoittuminen pitoisuuksien suhteen.

Taulukko 4. Lämpötilamittauksissa suoritettut laboratoriokokeet. Nimelliset ja todelliset pitoisuudet laskettuina punnitustuloksista.

Näyte	Tehollinen alkali ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)		Sulfiditeetti (mol-%)		Ligniini-pitoisuus (m-%)		Kuolleet kemikaalit ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)	
	nimel- linen	todel- linen	nimel- linen	todel- linen	nimel- linen	todel- linen	nimel- linen	todel- linen
N-03	7,5	7,48	35,0	35,15	20,0	20,02	0,0	0,00
N-04	10,0	9,87	35,0	35,39	20,0	20,17	0,0	0,00
N-11	10,0	9,86	35,0	35,34	23,0	23,29	0,0	0,00

hin 21, saadaan kaavojen 22 mukaiset yhtälöt.

$$n_{LL} = (a_{ea,25^\circ C} + a_{ea,T} \cdot \Delta T)x_{ea} + (a_{ka,25^\circ C} + a_{ka,T} \cdot \Delta T)x_{ka} + a_T \cdot \Delta T + C \quad (22a)$$

$$\kappa = (b_{ea,25^\circ C} + b_{ea,T} \cdot \Delta T)x_{ea} + (b_{ka,25^\circ C} + b_{ka,T} \cdot \Delta T)x_{ka} + b_T \cdot \Delta T + D \quad (22b)$$

jossa $a_{i,T}$ aineen i Lorenz-Lorentz -muuttujan lämpötilakompensaatiokerroin
 $b_{i,T}$ aineen i johtokyvyn lämpötilakompensaatiokerroin
 a_T Lorenz-Lorentz -muuttujan lämpötilakompensaatiokerroin
 b_T johtokyvyn lämpötilakompensaatiokerroin
 ΔT lämpötilan erotus $25^\circ C$:sta

4.2 Laboratoriokokeiden tulokset

Laboratoriokokeilla pyrittiin saamaan kattava kuva mittaussuureiden käyttäytymisestä liuoksen pitoisuuksien ja mittaustilalämpötilan muuttuessa. Vaikka kunnollisen näytematriisin valmistaminen laboratorio-oloissa ilman suoraan prosessista otettuja näytteitä olikin todettu käytännössä mahdottomaksi, arvioitiin matriisin aiheuttavan menetelmässä lähinnä systemaattista virhettä, joka olisi mahdollista korjata laskennallisesti muuttamalla laskentavakioiden arvoja. Taulukoissa 5a-5e on esitetty laboratoriokokeiden tulokset pitoisuusmittauksissa ja kuvissa 12-15 vastaavat arvot kuvaajina pienimmän neliösumman menetelmällä sovitettujen suorien kanssa. Kuten kuvaajista näkyy, on menetelmä suhteellisen hyvin käyttäy-

Taulukko 5. Mittaustulokset vasteille sekä taitekertoimesta lasketulle Lorenz-Lorentz muuttujalle eri näytesarjoissa.

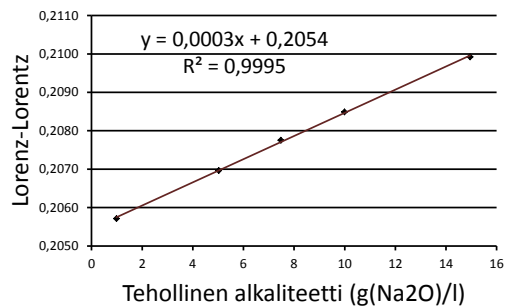
(a) Tehollisen alkaliteetin määritykset				(b) Kuiva-aineen määritykset			
Näyte	nD	Lorenz-Lorentz	Johtokyky (mS)	Näyte	nD	Lorenz-Lorentz	Johtokyky (mS)
N-01	1,3330	0,2057	7,59	N-06	1,3365	0,2076	51,94
N-02	1,3353	0,2070	35,2	N-07	1,3366	0,2077	51,30
N-03	1,3367	0,2078	51,43	N-03	1,3367	0,2078	51,43
N-04	1,3380	0,2085	66,7	N-08	1,3367	0,2078	51,23
N-05	1,3406	0,2099	95,64	N-09	1,3369	0,2079	50,59

(c) Tehollisen alkaliteetin ja kuiva-aineen yhteisvaikutuksen määritykset							
Näyte	nD	Lorenz-Lorentz	Johtokyky (mS)	Näyte	nD	Lorenz-Lorentz	Johtokyky (mS)
N-10	1,3331	0,2057	7,71	N-11	1,3381	0,2086	65,30
N-03	1,3367	0,2078	51,43	N-12	1,3412	0,2103	94,23

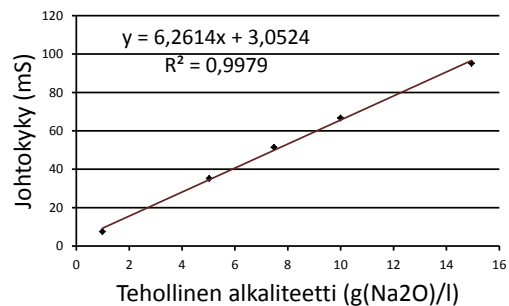
(d) Sulfiditeetin määritykset				(e) Kuolleiden kemikaalien määritykset			
Näyte	nD	Lorenz-Lorentz	Johtokyky (mS)	Näyte	nD	Lorenz-Lorentz	Johtokyky (mS)
N-13	1,3366	0,2077	51,04	N-03	1,3367	0,2078	51,43
N-18	1,3366	0,2077	51,43	N-15	1,3411	0,2102	63,3
N-03	1,3367	0,2078	51,43	N-16	1,3454	0,2126	72,6
N-19	1,3368	0,2078	51,49	N-17	1,3498	0,2150	80,6
N-14	1,3369	0,2079	51,82				

tyvä mittausalueella ja vasteiden muutokset ovat erittäin lineaarisia.

Merkittävimpana poikkeamana kuvassa 14a näkyy selvästi kuinka sulfiditeetin mittauksissa käytettyjen näytteiden Lorenz-Lorentz -muuttujat vaikuttavat sijoittuvan toisen asteen käyrälle, mutta kyseessä on hyvin luultavasti vain sattuma. Taitekertoimen muutos sulfiditeetin suhteen on hyvin pientä suhteessa käytetyn refraktometrin annettuun tarkkuuteen. Kaikkien sulfiditeettimittauksien mitatut taitekertoimet mahtuvat refraktometrille annetun tarkkuuden $\pm 0,0002$ sisälle, joten käyrän tarkkaa todellista muotoa on mahdotonta arvioida tehtyjen mittausten perusteella. Kuitenkin johtuen oletuksesta, että kaikkien aineiden pitoisuuksien pitäisi vaikuttaa vasteeseen lineaarisesti, sovitettiin tähänkin pistejoukkoon suora.

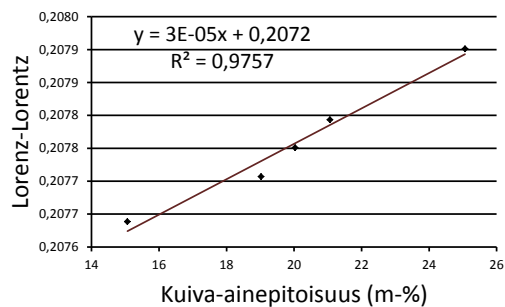


(a) Lorenz-Lorentz -muuttujan muutos tehollisen alkaliteetin suhteen

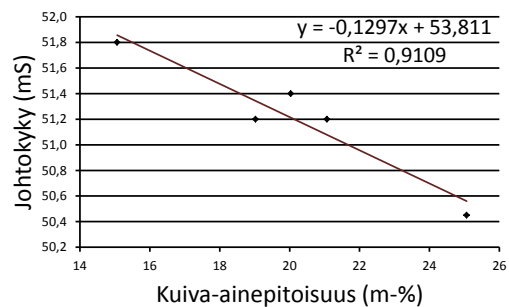


(b) Johtokyvyn muutos tehollisen alkaliteetin suhteen

Kuva 12. Tehollisen alkaliteetin mittausten tulokset.

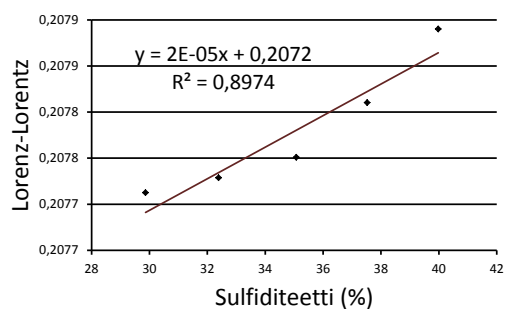


(a) Lorenz-Lorentz -muuttujan muutos kuiva-ainepitoisuuden suhteen

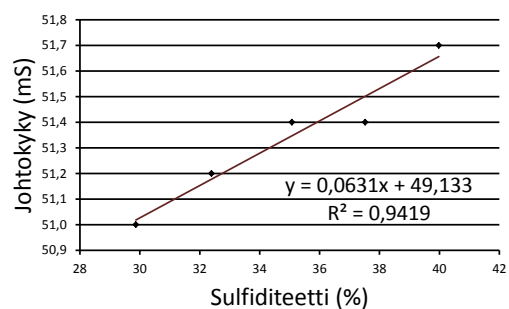


(b) Johtokyvyn muutos kuiva-ainepitoisuuden suhteen

Kuva 13. Kuiva-aineen mittausten tulokset kuvaajina.

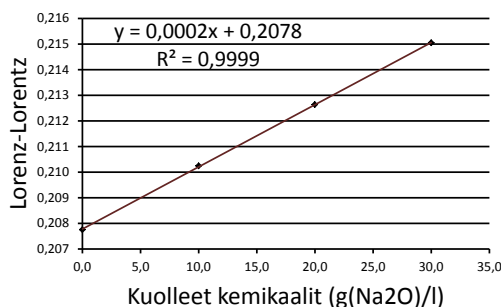


(a) Lorenz-Lorentz -muuttujan muutos sulfiditeetin suhteen

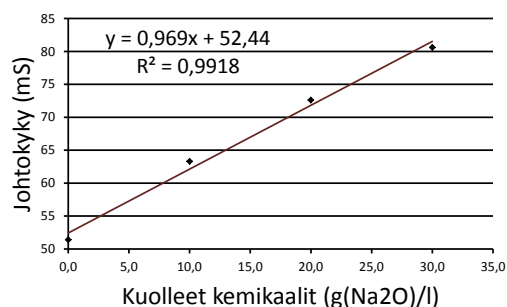


(b) Johtokyvyn muutos sulfiditeetin suhteen

Kuva 14. Sulfiditeetin mittausten tulokset kuvaajina.



(a) Lorenz-Lorentz -muuttujan muutos kuolleiden kemikaalien pitoisuuden suhteen



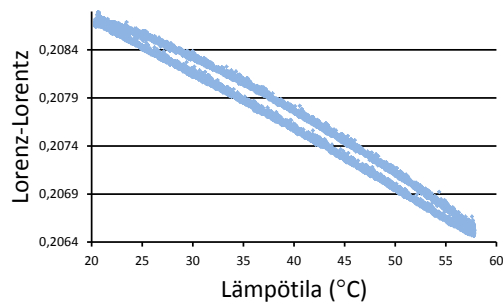
(b) Johtokyvyn muutos kuolleiden kemikaalien pitoisuuden suhteen

Kuva 15. Kuolleiden kemikaalien mittausten tulokset kuvaajina.

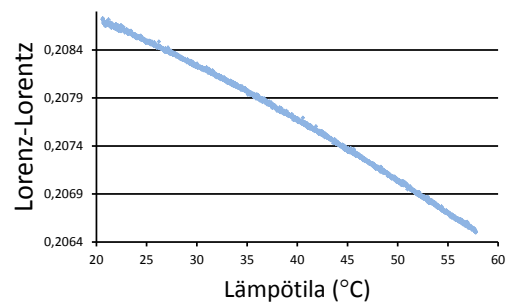
Lämpötilakompensointia varten ajettujen näytteiden vasteiden käyttäytymisestä voidaan päätellä lämpötilan vaikuttavan suhteellisen suoraviivaisesti tuloksiin, jolloin kompensointi on suhteellisen yksinkertaista suorittaa. Kahdesta käytössä olleesta lämpötila-anturista refraktometrin lämpötila-anturin arvioitiin olevan tarkempi, joten kumpikin vaste on esitetty refraktometrin ilmoittaman lämpötilan funktiona. Lämpötilakokeissa käytettyjen näytteiden todelliset pitoisuudet löytyvät aiemmin esitetystä taulukosta 4. Jokaisen näytteen ensimmäisen lämpötilakierron oletettiin kuvastavan paremmin näytteen kokonaiskäyttäytymistä.

Lämpötilakompensaatio taitekerroinmittaukseen suoritettiin ottamalla ensin huomioon puhtaan veden taitekertoimen muutos lämpötilan funktiona, jonka arvioimiseen käytettiin kirjallisuuden avulla määritettyä polynomimallia. Veden taitekertoimen lämpötilakäytös on kirjallisuudessa yleisesti tunnettu [49, 50]. Hystereesin vaikutuksen poistamiseksi taitekertoimesta laskettiin keskiarvo jokaisessa lämpötilassa erikseen olettaen, että hystereesin pääasiallinen lähde on mittauksen hitaus. Seuraavaksi laskettiin näytteen Lorenz-Lorentz -muuttujan erotus veden vastaavaan muuttujaan kaikissa lämpötiloissa. Näin saatua uutta muuttujaa käytettiin lämpötilakompensaatiokertoimien määrittämiseksi halutuille komponenteille. Kuvassa 16 on esitettyä kompensoimattomat Lorenz-Lorentz -muuttujan arvot näytteelle 4 sekä hystereesin kanssa että lämpötilan funktiona keskiarvoistettuna. Kuvissa 17-19 on esitetty kaikista kolmesta näytteestä mitattu johtokyky sekä esikompensoitu Lorenz-Lorentz -muuttuja lämpötilan funktiona.

Kuvissa 17a–19a nähdään esikompensoidun Lorenz-Lorentz -muuttujan käyttäytyminen tutkituilla näytteillä. Käytös on selvästi epälineaarista, mutta sitä py-

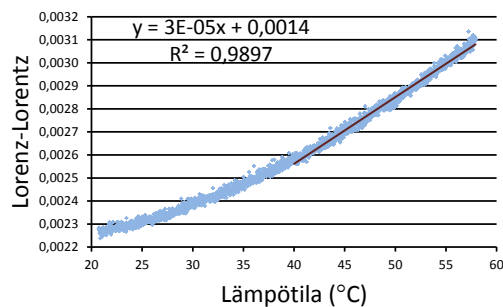


(a) Ilman keskiarvoistusta

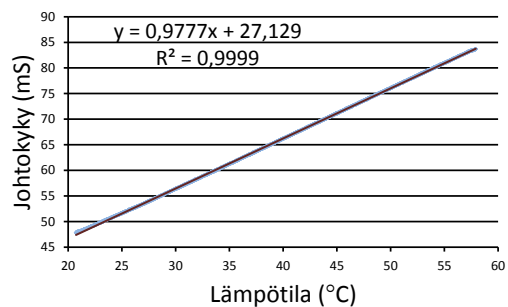


(b) Keskiarvoistettuna lämpötilan mukaan

Kuva 16. Näytteen 4 Lorenz-Lorentz -muuttuja lämpötilan funktiona.

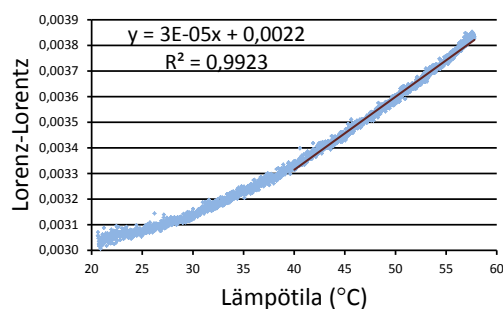


(a) Esikompensoitu Lorenz-Lorentz -muuttuja

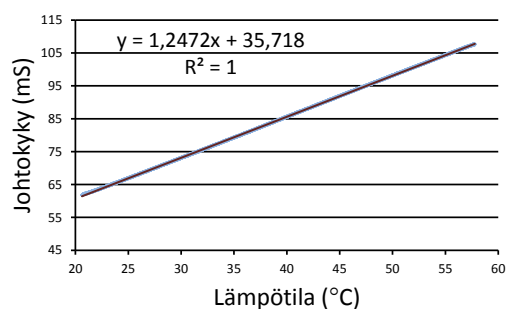


(b) Johtokyky

Kuva 17. Näytteen 3 vasteet lämpötilan funktiona.

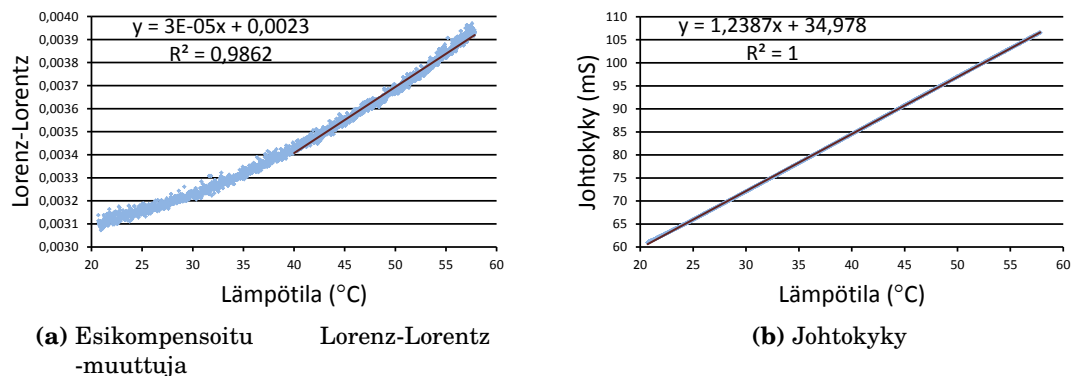


(a) Esikompensoitu Lorenz-Lorentz -muuttuja



(b) Johtokyky

Kuva 18. Näytteen 4 vasteet lämpötilan funktiona.



Kuva 19. Näytteen 11 vasteet lämpötilan funktiona.

rittiin silti ekstrapoloimaan sovittamalla pienimmän neliösumman menetelmällä pistejoukkoon suora, jonka kulmakertoimesta saataisiin tarvittava kompensatiokerroin. Lisäksi sovituksen paikkansapitävyyttä pyrittiin parantamaan sovittamalla vastaavasti toinen suora pelkästään mittauksien yläpäähän, eli lämpötiloihin yli 40°C. Tämä voidaan perustella kyseisen osajoukon paremmalla lineaarisuudella verrattuna koko lämpötila-alueeseen sekä todennäköisesti paremmalla sovituksella verrattaen korkeisiin prosessilämpötiloihin. Johtokyvylle ei ollut tarpeen tehdä vastaavia esikompensaatioita, sillä kuten kuvista 17b–19b on selvästi havaittavissa, on johtokyvyn käyttäytyminen käytetyllä lämpötila-alueella hyvin lineaarista.

4.3 Laskentavakioiden ja muuttujien määrittäminen

Laskentavakioiden määrittäminen suoritettiin pääosin lineaarisella regressiolla Excel-tilukkolaskentaohjelmassa. Lisäksi regression tulosten tarkkuutta pyrittiin parantamaan epälineaarisilla optimointimenetelmillä, joilla saatiin aikaan hieman parempi ja kattavampi malli vasteille.

4.3.1 Pitoisuusmuutokset

Mittausvasteiden ja pitoisuuksien suhteen suoritettiin lineaarinen regressio kaikille muuttujille, ja näin saatuja kertoimia käytettiin myöhempien optimointien lähtöarvoina. Saadut tulokset olivat suhteellisen hyviä, ja optimoimalla vakion keskihajontaa mahdollisimman pieneksi saatiin aikaan malli, joka selittää saadut tulokset erittäin hyvin.

Taulukko 6. Laskentaa varten määritetyt pitoisuuskertoimet.

Menetelmä	Vaste	Tehollinen alkaliteetti $1/\left(\frac{g(Na_2O)}{l}\right)$	Pitoisuuskerroin			Vakio
			Ligniini $1/m\text{-}\%$	Sulfidi- teetti $1/m\text{-}\%$	Kuolleet kemikaalit $1/\left(\frac{g(Na_2O)}{l}\right)$	
Lineaarinen	n_{LL}	$3,0329 \cdot 10^{-4}$	$2,7849 \cdot 10^{-5}$	$1,7338 \cdot 10^{-5}$	$2,4366 \cdot 10^{-4}$	0,2043
Regressio	$\kappa (mS)$	6,2747	-0,1308	$4,1987 \cdot 10^{-2}$	1,0447	4,8761
Optimointi	n_{LL}	$3,0322 \cdot 10^{-4}$	$2,7851 \cdot 10^{-5}$	$1,6906 \cdot 10^{-5}$	$2,4355 \cdot 10^{-4}$	0,2043
	$\kappa (mS)$	6,2444	-0,12757	$3,9019 \cdot 10^{-2}$	1,0563	4,8702

Optimointi aloitettiin lineaarisella optimoinnilla, mutta epäiltäessä sen johtaneen mallin lokaalin minimiin, kokeiltiin epälineaarista evolutiivisiin menetelmiin perustuvaa optimointia, joka kykeni parantamaan mallia hieman lisää. Alkuperäiset lineaarisen regressioon, sekä lopulliset optimoinnin jälkeiset parametrit kaavoissa 20a ja 20b käytetyille kertoimille on esitetty taulukossa 6.

4.3.2 Lämpötilamuutokset

Lämpötilakompensaatio suoritettiin määrittämällä tehollisen alkaliteetin ja ligniipitoisuuden vaikutukset vasteiden, johtokyvyn sekä Lorenz-Lorentz -muuttujan ylijäämän muutokseen lämpötilan suhteen. Koska näytteitä oli mitattu vain kolme, ei lineaarinen regressio ollut mahdollista, joten tehollisen alkaliteetin vaikutus on laskettu näytteiden 3 ja 4 välisestä erotuksesta ja ligniinille vastaavasti näytteiden 4 ja 11 välisestä erotuksesta. Myöskin johtuen näytteiden pienestä määrästä, ei optimointi ollut lämpötilakompensaatiolle mahdollista. Taulukossa 7 on esitetty laskennassa käytetyt lämpötilakompensaatioparametrit joita käytettiin kaavojen 23a ja 23b mukaisesti, jotka vastaavat kaavoja 22, mutta ottavat huomioon esikompensaation termin $\Delta n_{LL,vesi}$ mukaisesti.

$$n_{LL} = (a_{ea,25^\circ C} + a_{ea,T} \cdot \Delta T)x_{ea} + (a_{ka,25^\circ C} + a_{ka,T} \cdot \Delta T)x_{ka} \quad (23a)$$

$$+ a_T \cdot \Delta T + \Delta n_{LL,vesi} + C$$

$$\kappa = (b_{ea,25^\circ C} + b_{ea,T} \cdot \Delta T)x_{ea} + (b_{ka,25^\circ C} + b_{ka,T} \cdot \Delta T)x_{ka} \quad (23b)$$

$$+ b_T \cdot \Delta T + D$$

jossa $n_{LL,vesi}$ Lorenz-Lorentz -muuttuja puhtaalle vedelle

Taulukko 7. Laskentaa varten määritetyt lämpötilakertoimet.

Vaste	Lämpötila-alue (°C)	Pitoisuuskerroin		Vakio
		Tehollinen alkaliteetti $1/\left(\frac{g(Na_2O)}{l}\right)$	Ligniini $1/m\%$	
n_{LL}	20-60	$-3,3990 \cdot 10^{-7}$	$2,1383 \cdot 10^{-7}$	$2,3134 \cdot 10^{-5}$
	40-60	$-1,9172 \cdot 10^{-7}$	$7,4356 \cdot 10^{-8}$	$2,8878 \cdot 10^{-5}$
κ (mS)	20-60	0,1129	$-2,7163 \cdot 10^{-3}$	0,1876

Lämpötilakompensaatio vaikuttaa toimivan suhteellisen hyvin matalissa lämpötiloissa, mutta sen toimintavarmuudesta korkeammissa lämpötiloissa ei pystytä tämän työn piirissä tehtyjen kokeiden perusteella toteamaan mitään varmaa. Laitteisto laskee lämpötilakompensaation taitekertoimelle molemmilla määritetyillä lämpötilakompensaatiokertoimilla, joten jää käyttäjän vastuulle valita haluamansa kompensaation määrittystapa. Korkeammista lämpötiloista linearisoidun kompensoinnin arvioidaan olevan paremmin paikkansa pitävä siirryttäessä kauemmas lämpötilakokeissa käytetyltä alueelta, mutta tämä arvio perustuu enemmän yleiseen kokemukseen kuin empiiriseen todistusaineistoon. Lisäksi tehdaskokeiden perusteella laboratoriossa määritetyt parametrit eivät pidä paikkaansa tehdasprosessissa. Kyseisillä parametreilla laitteiston laskemat pitoisuudet ovat tehollisen alkaliteetin suhteen merkittävästi määritettyjä pitoisuuksia suuremmat ja kuiva-ainepitoisuuden osalta ilmiselvästi virheellisiä. Lasketut arvot kuiva-aineelle olivat koko ajanjaksolla viidensadan massaprosentin lähistöllä. Mahdollisena syynä laskentavakioiden virheeseen voidaan pitää lämpötilakompensaation epäonnistumista ja eroja laboratorio- ja tehdaskokeissa käytettyjen näytteiden matriisissa.

4.3.3 Käytännön toteutus

Varsinainen laskenta suoritettiin Raspberry Pi -pientietokoneella ja itse ohjelma kirjoitettiin Python 3.3 -kielellä johtuen sen toteutuksen helppoudesta, ja siitä, että muutamia laskentaprosessissa tarvittavia osia oli jo valmiina kyseisellä kielellä toteutettuina. Valmiiksi toteutettuja osia olivat muun muassa refraktometrin kanssa kommunikointiin käytetty UDP-yhteyskäytäntö sekä alustava versio konversioserverin kanssa kommunikointiin tarvittavasta osuudesta. Työssä käytettyistä kirjastoista tärkein oli pySerial [51], tosin johtuen versioyhteensopivuuksista se jouduttiin muokkaamaan käsin Python 3.3 -kielellä toimivaksi. Kyseistä kirjastoa käytettiin tietokoneeseen liitetyn AD-muuntimen kanssa kommunikointiin. Jotta lopul-

linen laskenta olisi helpompaa, siirrettiin pitoisuuksien laskennassa käytettyjen muuttujien määrittäminen omille funktioilleen, jotta muun muassa lämpötilakompensaation huomioon ottaminen olisi yksinkertaisemmin toteutettuna yhdessä kohdassa ohjelmaa. Käytetyt kaavat on saatu kaavoista 22 ratkaisemalla yhtälöpari toisen pitoisuuden suhteen kerrallaan. Nämä laskennassa käytetyt kaavat on esitetty kaavoina 24.

$$x_{ea} = \frac{A_{ka,T}}{A_{ka,T} \cdot B_{ea,T} - A_{ea,T} \cdot B_{ka,T}} \cdot \kappa - \frac{B_{ka,T}}{A_{ka,T} \cdot B_{ea,T} - A_{ea,T} \cdot B_{ka,T}} \cdot n_{LL} \quad (24a)$$

$$+ \frac{B_{ka,T} \cdot C_T - A_{ka,T} \cdot D_T}{A_{ka,T} \cdot B_{ea,T} - A_{ea,T} \cdot B_{ka,T}}$$

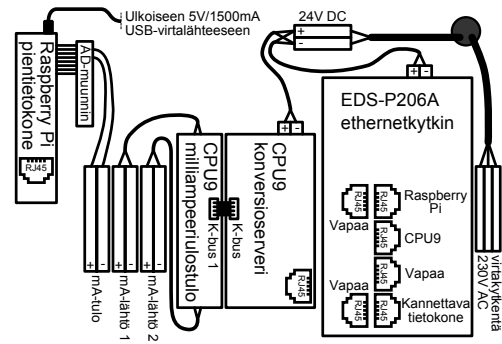
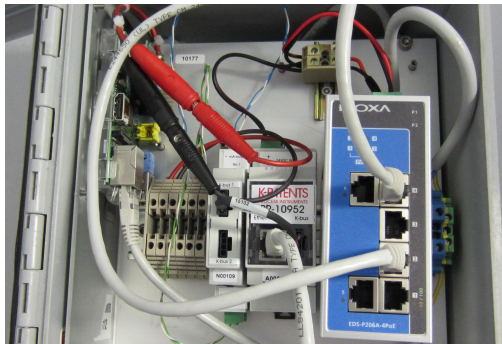
$$x_{ka} = \frac{A_{ea,T}}{A_{ea,T} \cdot B_{ka,T} - A_{ka,T} \cdot B_{ea,T}} \cdot \kappa - \frac{B_{ea,T}}{A_{ea,T} \cdot B_{ka,T} - A_{ka,T} \cdot B_{ea,T}} \cdot n_{LL} \quad (24b)$$

$$+ \frac{B_{ea,T} \cdot C_T - A_{ea,T} \cdot D_T}{A_{ea,T} \cdot B_{ka,T} - A_{ka,T} \cdot B_{ea,T}}$$

jossa	$A_{i,T}$	$a_{i,25^\circ C} + a_{i,T} \cdot \Delta T$
	$B_{i,T}$	$b_{i,25^\circ C} + b_{i,T} \cdot \Delta T$
	C_T	$a_T \cdot \Delta T + \Delta n_{LL,vesi} + C$
	D_T	$b_T \cdot \Delta T + D$
	n_{LL}	mitatusta taitekertoimesta laskettu Lorenz-Lorentz -muuttuja
	κ	mitattu johtokyky

Laitteisto koottiin ylimääräiseen K-Patents Oy:n laitteen koteloon, josta oli ensiksi poistettu vanha elektroniikka ja muut tässä työssä kehitetyn laitteiston kannalta ylimääräiset osat. AD-muunnin säädettiin näyttämään oikeita milliampeeriarvoja vertaamalla sen antamia tuloksia Beamex MC2 -kalibraattorin syöttämiin arvoihin ja suorittamalla lineaarinen regressio näiden tulosten välille. Lopullisen kalibroinnin jälkeen tietokoneen AD-muunnin antoi kalibraattorin asetusarvoihin verrattavia arvoja alueella 4-20 mA tarkkuudella $\pm 0,0002$ mA. On kuitenkin oletettava, että vaihtelevissa lämpötiloissa tarkkuus on tätä heikompi, mutta kuitenkin käytännössä riittävä.

Laitteiston osat kiinnitettiin suojalaatikon sisällä olevaan alumiinilevyyn käyttäen eri kokoisia DIN-kiskoja, sekä kaksipuoleista teippiä. Kytkennot osien välillä toteutettiin kierrettyillä parikaapeleilla, normaaleilla virtajohdoilla sekä kuluttajaluokan Cat5 UTP -kaapeleilla. Kuvassa 20a on esitetty kuva kasatusta laitteistosta ja kaaviossa 20b on esitetty laitteiston osat ja niiden väliset kytkennät selvemmin.



Kuva 20. Mittauslaitteiston rakenne.

Virtalähde on kuvassa näkyvän alustan toisella puolella.

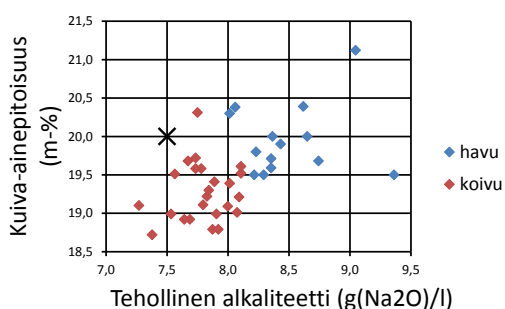
4.4 Testaus prosessiympäristössä

Tehdaskokeet suoritettiin yhdellä neljän päivän mittaisella koejaksoilla. Koejakson alussa prosessissa käytettiin havuhaketta raaka-aineena, mutta yhden päivän mittauksien jälkeen operaattorit joutuivat ajamaan prosessin alas sen hallintaan liittyvästä tarkemmin määrittelemättömästä syystä. Seuraavana aamuna prosessi ajettiin ylös käyttäen koivuhaketta raaka-aineena, jonka käyttämistä jatkettiin mittausjakson loppuun. Lisäksi johtuen inhimillisestä virheestä näytteenotossa, ei prosessin ylösajamista seuranneelta päivältä ole kuin kolme yksittäistä näytettä jotka todennäköisesti kuvastavat erittäin epävakaata prosessitilaa.

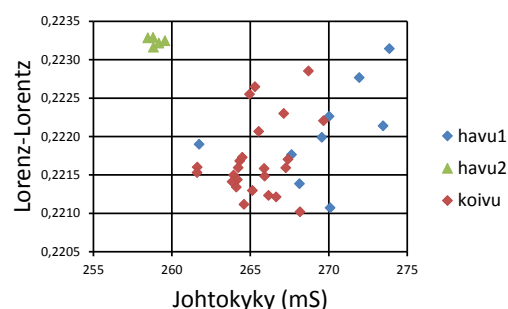
Johtuen raaka-aineen vaihdoksesta ja laboratoriomääritysten rajoittumisesta käytännössä kahdelle päivän mittaiselle erilliselle ajanjaksolle, päätettiin tulokset jakaa havu- ja koivumittauksiin. Lisäperusteena jaolle käytettiin oletusta siitä, että tulokset, ja siten laskennassa käytettävät parametrit riippuvat käytetystä raaka-aineesta. Taulukoissa 8 ja 9 on esitetty tehtaalla tehtyjen määritysten tulokset sekä vastaavalta ajanhetkeltä laitteiston tallentamat mittausvasteet. Laitteiston antamat arvot on hetkittäisen vaihtelun aiheuttamien virheiden vähentämisen takia keskiarvoistettu minuutin ajanjaksolta. Laitteiston laskemia pitoisuuksia ei ole esitetty, sillä ne ovat selvästi virheellisiä. Tehollinen alkaliteetti on mittausjaksolla vähintään kaksikymmentä grammaa litrassa natriumoksidina ja kuiva-ainepitoisuus on selvästi mahdoton, sillä sen massa-prosenttiosuus on noin neljäsataa koko jaksolla.

Taulukko 8. Havuajon aikana suoritettut määritykset ja laitteiston vasteet ja alkuperäiset tulokset samalta ajanhetkeltä.

Päivä	Aika	Mittausvasteet			Laboratoriomäärittely	
		n_{LL}	κ (mS)	T (°C)	Tehollinen alkaliteetti ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)	Kuiva- aine (m-%)
1.7.2013	13:15	0,22107	270,09	113,30	8,65	20,00
1.7.2013	15:30	0,22314	273,87	111,41	9,05	21,12
1.7.2013	17:22	0,22277	271,95	112,49	8,36	20,00
1.7.2013	19:20	0,22214	273,47	114,39	8,62	20,39
1.7.2013	21:17	0,22226	270,03	115,25	8,23	19,80
2.7.2013	0:15	0,22138	268,14	114,69	8,74	19,68
2.7.2013	2:10	0,22176	267,64	114,65	8,22	19,50
2.7.2013	4:30	0,22199	269,56	113,31	9,36	19,50
2.7.2013	7:10	0,22190	261,74	114,31	8,29	19,50
2.7.2013	8:12	0,22316	258,83	112,81	8,01	20,30
2.7.2013	10:27	0,22328	258,47	112,64	8,06	20,38
2.7.2013	11:30	0,22325	259,56	112,38	8,35	19,71
2.7.2013	14:20	0,22329	258,80	113,71	8,43	19,90
2.7.2013	16:50	0,22321	259,18	113,36	8,35	19,59



Kuva 21. Laboratoriomääritykset raaka-aineen mukaan eroteltuina. Kuvassa lisäksi merkitty etukäteen arvioitu tasapainopiste.



Kuva 22. Laitteiston mitaamat vasteet raaka-aineen mukaan eroteltuina. Havuajon viisi viimeistä pistettä merkitty eri värillä.

Laboratoriomäärittelyksistä on selvästi nähtävissä raaka-aineen vaikutus mustalipeän pitoisuuksiin, vaikkakin vastaavaa eroa ei ole havaittavissa mitatuissa vasteissa samalta ajanjaksolta. Kuvassa 21 näkyy selvästi ero laboratoriomäärittelysten pitoisuuksissa kun määritykset jakaa prosessissa käytetyn raaka-aineen mukaan. Lineaarilla diskriminantti analyysillä saadaan havu- ja koivuraaka-aineen erot-

Taulukko 9. Koivuajon aikana suoritettut määritykset ja laitteiston vasteet ja alkuperäiset tulokset samalta ajanhetkeltä.

Päivä	Aika	Mittausvasteet			Laboratoriomäärittäminen	
		n_{LL}	κ (mS)	T (°C)	Tehollinen alkaliteetti ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)	Kuiva- aine (m-%)
4.7.2013	7:58	0,22168	264,33	113,86	7,73	19,72
4.7.2013	9:00	0,22173	264,49	113,87	7,67	19,68
4.7.2013	10:00	0,22160	261,62	113,55	7,27	19,10
4.7.2013	11:00	0,22153	261,61	113,77	7,56	19,51
4.7.2013	12:00	0,22150	263,94	113,57	8,01	19,39
4.7.2013	13:00	0,22144	264,18	113,00	7,83	19,22
4.7.2013	14:15	0,22121	266,65	113,92	7,84	19,30
4.7.2013	15:15	0,22102	268,17	115,47	7,80	19,11
4.7.2013	16:15	0,22148	265,92	113,14	7,69	18,92
4.7.2013	17:15	0,22134	264,12	113,19	7,91	18,99
4.7.2013	18:15	0,22160	264,24	112,90	7,53	18,99
4.7.2013	19:05	0,22112	264,60	113,50	7,38	18,72
4.7.2013	19:50	0,22159	267,27	113,20	8,00	19,09
4.7.2013	21:00	0,22141	263,84	112,75	7,64	18,92
4.7.2013	21:55	0,22158	265,89	112,57	7,87	18,79
4.7.2013	23:02	0,22130	265,14	112,76	8,08	19,01
4.7.2013	23:55	0,22123	266,16	113,33	7,92	18,79
5.7.2013	0:58	0,22170	267,41	112,86	8,09	19,21
5.7.2013	2:00	0,22207	265,54	112,28	7,89	19,41
5.7.2013	3:00	0,22220	269,68	112,98	8,11	19,52
5.7.2013	4:45	0,22230	267,13	12,32	8,11	19,61
5.7.2013	6:00	0,22285	268,71	112,57	7,78	19,58
5.7.2013	7:00	0,22255	264,96	112,25	7,73	19,58
5.7.2013	8:00	0,22265	265,30	112,69	7,75	20,31

telulle χ^2 -arvoksi 36,942 ja täten eron voidaan todeta olevan tilastollisesti merkittävä 99,5 prosentin riskitasolla. Diskriminointifunktion ristiinvalidoinnissa ainoastaan yksi koivun mittauspiste luokiteltiin väärin havuksi, joten luokittelun voidaan todeta olevan suhteellisen varmaa.

Kuvassa 22 puolestaan näkyy laitteiston mitaamat vasteet samoilta ajanhetkiltä. Tärkeimpänä huomiona voidaan huomata havuajon aikaisten vasteiden jako kahteen toisistaan selvästi erilliseen ryhmään, jotka on merkitty kuvassa eri väreillä.

Tämän eron voidaan olettaa johtuneen samasta tarkemmin määrittelemättömästä syystä, joka johti prosessin alasajoon, sillä kyseiset pisteet kuvastavat havuajon kymmenen viimeisen tunnin mittauksia. Tämä kuitenkin antaa aiheen epäillä havuajon mittausten todellista tilaa. Ero on huomattava ja todennäköisesti kuvastaa merkittävää muutosta prosessin tilassa. Tämän takia havulle suoritettujen mittausten tulokset eivät välttämättä ole kuvaavia kyseiselle raaka-aineelle yleisessä tapauksessa.

4.5 Uusien laskentavakioiden määrittäminen prosessimittauksesta

Koska alkuperäisten laskentavakioiden todettiin antavan prosessissa vääriä ja kuiva-aineen osalta myös täysin mahdottomia tuloksia, jouduttiin käytetyt laskentavakiot määrittämään uudestaan tehdaskokeiden pohjalta. Toisaalta lopullisen kalibroinnin tarve oli odotettavissa, sillä laboratoriokokeissa käytetyt näytteet erosivat teollisuusnäytteistä näyttematriisin osalta.

Tärkeimpänä erona laboratoriokokeiden pohjalta määritettyihin vakioihin, on tehdaskokeiden pohjalta määritetyissä vakioissa muutettu lämpötilan kompensointia. Koska lämpötilan vaikutusta yksittäisten komponenttien vaikutuksiin ei ole mahdollista arvioida prosessimittauksista, on lämpötila erotettu omaksi termikseen kaavojen 25 mukaisesti.

$$n_{LL} = a_{ea}x_{ea} + a_{ka}x_{ka} + a_T \cdot \Delta T + \Delta n_{LL,vesi} \quad (25a)$$

$$\kappa = b_{ea}x_{ea} + b_{ka}x_{ka} + b_T \cdot \Delta T \quad (25b)$$

jossa $n_{LL,vesi}$ Lorenz-Lorentz -muuttuja puhtaalle vedelle
 a_i komponentin i vaikutus Lorenz-Lorentz -muuttujaan
 b_i komponentin i vaikutus johtokykyyn
 a_T, b_T Lämpötilan vaikutus mittauksiin

Taulukoissa 8 ja 9 esitetyille arvoille suoritettujen lineaaristen regressioiden perusteella saadut uudet laskentavakiot on esitetty taulukossa 10. Regressiot suoritettiin sekä kummallekin mittausjoukolle erikseen että kaikille mittauspisteille yhteisesti. Lisäksi regressiot suoritettiin myös havun mittauspisteissä esiintyneille alajoukolle erikseen. Jaottelu ei kuitenkaan parantanut saatujen laskentavakioiden antamien tulosten tarkkuutta, joten tästä erottelusta luovuttiin.

Laskentavakiot erosivat eri raaka-aineilla huomattavasti toisistaan. Tätä eroa voi osaltaan selittää erot havu- ja koivuhakkeen kemiallisten koostumusten välillä.

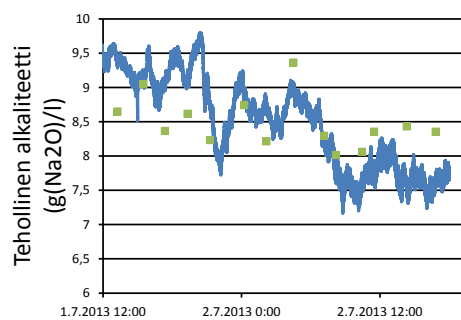
Taulukko 10. Tehdaskokeiden perusteella määritetyt kertoimet.

Raaka-aine	Vaste	Pitoisuuskerroin		Lämpötila
		Tehollinen alkaliteetti $1/\left(\frac{g(Na_2O)}{l}\right)$	Ligniini $1/m\%$	
Havu	n_{LL}	$-6,4063 \cdot 10^{-4}$	$8,8442 \cdot 10^{-4}$	$1,3143 \cdot 10^{-4}$
	$\kappa (mS)$	8,8853	3,4711	1,0680
Koivu	n_{LL}	$1,7605 \cdot 10^{-4}$	$1,0533 \cdot 10^{-3}$	$4,0966 \cdot 10^{-5}$
	$\kappa (mS)$	7,5889	0,9102	1,6674
Kaikki	n_{LL}	$1,2395 \cdot 10^{-4}$	$9,8761 \cdot 10^{-4}$	$5,5999 \cdot 10^{-5}$
	$\kappa (mS)$	5,0440	2,1665	1,6157

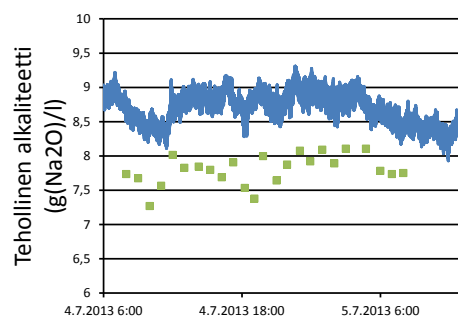
Toisaalta tehtaassa, jossa kokeet suoritettiin, ajetaan tutkittua prosessia hieman eri tavalla riippuen siitä mitä raaka-ainetta käytetään. Havuhakkeella valkolipeää väkevöitetään mustalipeällä, jolloin syötetyn lipeän ligniinipitoisuus on jo valmiiksi korkeampi kuin koivuhakkeella, jossa kyseistä lisäystä ei suoriteta. Lisäksi havujakson päätteeksi prosessi jouduttiin ajamaan alas suunnittelemattomasti, ja mittausvasteiden perusteella prosessin sisäisen tilan voidaan olettaa muuttuneen jakson aikana. Tästä voidaan päätellä prosessin olleen havun mittausjakson aikana todennäköisesti epätasapainossa, joka saattaa osaltaan vaikuttaa havulle suoritettujen mittausten oikeellisuuteen ja siten määritettyjen laskentavakioiden arvoihin.

Laskentavakioiden erot näkyvät kuvissa 23–25, joissa on esitetty määritetyillä laskentavakioilla laitteiston mittaamien suureiden perusteella laskettu pitoisuudet teholliselle alkaliteetille sekä pisteinä laboratoriomääritysten arvot samoilta ajanhetkiltä eri raaka-aineille. Vastaavasti kuvissa 26–28 on esitetty lasketut arvot ja laboratoriomääritykset kuiva-aineelle eri laskentavakioilla ja raaka-aineilla.

Kuvaajista havaitaan selvästi menetelmän hyvä soveltuvuus koivuhakkeelle uusien laskentavakioiden määrittämisen jälkeen, mutta prosessissa mittausten aikana todennäköisesti esiintyneiden epätasaisuuksien takia vastaavaa soveltuvuutta havulle ei voida näiden tehdaskokeiden perusteella todeta.

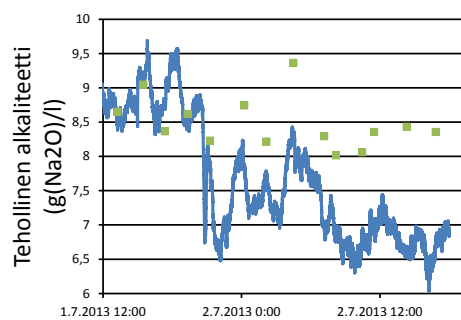


(a) Havu

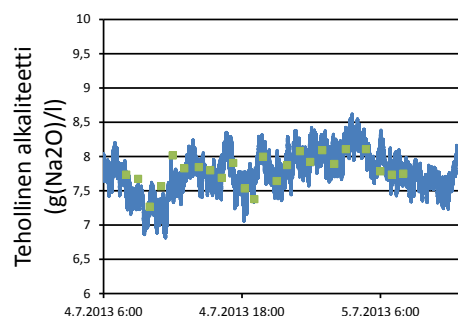


(b) Koivu

Kuva 23. Tehollinen alkaliteetti havulle määritetyillä laskentavakioilla eri raaka-aineilla.

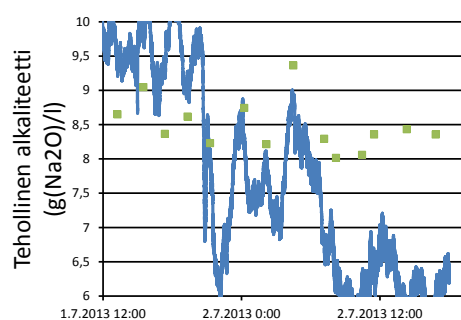


(a) Havu

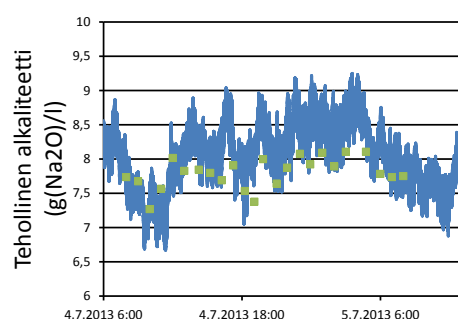


(b) Koivu

Kuva 24. Tehollinen alkaliteetti koivulle määritetyillä laskentavakioilla eri raaka-aineilla.

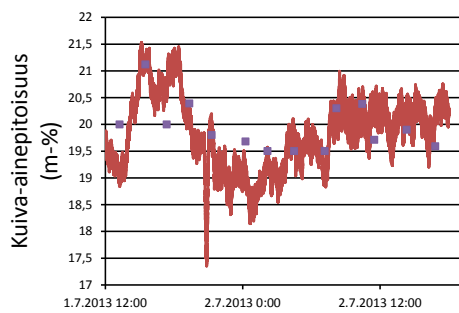


(a) Havu

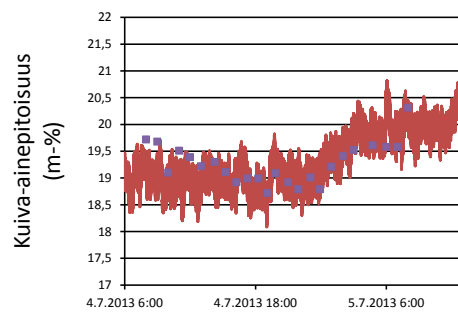


(b) Koivu

Kuva 25. Tehollinen alkaliteetti kaikille mittauspisteille määritetyillä laskentavakioilla eri raaka-aineilla.

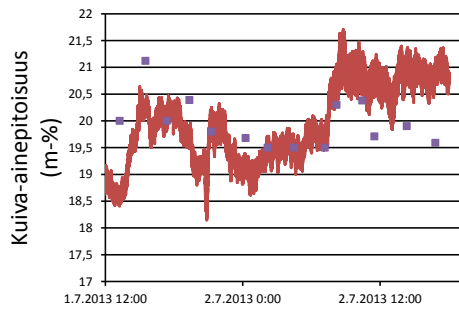


(a) Havu

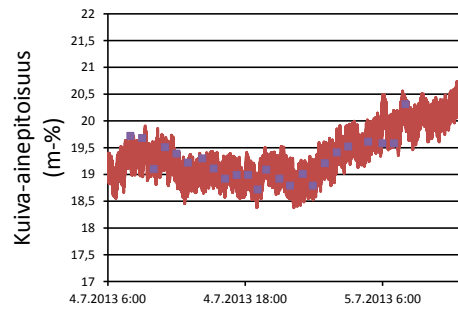


(b) Koivu

Kuva 26. Kuiva-ainepitoisuus havulle määritetyillä laskentavakioilla eri raaka-aineilla.

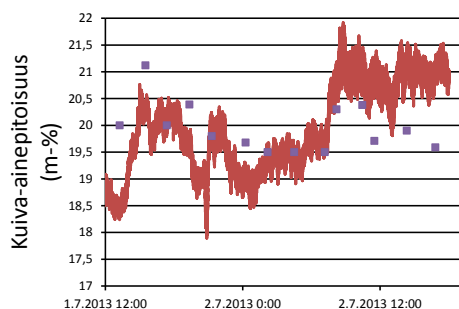


(a) Havu

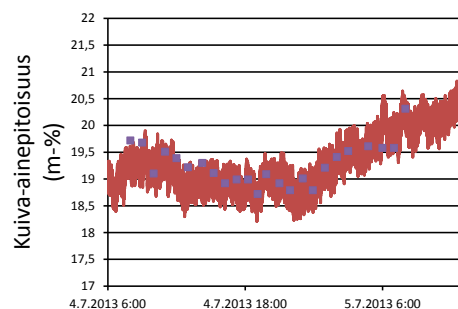


(b) Koivu

Kuva 27. Kuiva-ainepitoisuus koivulle määritetyillä laskentavakioilla eri raaka-aineilla.



(a) Havu



(b) Koivu

Kuva 28. Kuiva-ainepitoisuus kaikille mittauspisteille määritetyillä laskentavakioilla eri raaka-aineilla.

5 Menetelmän tarkkuus ja tulosten vertailu

Tässä työssä käytetyissä laitteistoissa on eräitä rakeenteellisia virhelähteitä, joiden vaikutusta ei tämän työn puitteissa käsitellä kovin syvällisesti. Lisäksi tässä luvussa pyritään erittelemään tutkimuksen eri vaiheissa esiintyneiden virhelähteiden suuruuksia suhteessa loppulliseen laskettuun arvoon ja antamaan arvio siitä, kuinka herkkä menetelmä on mitattavien suureiden vaihteluille.

5.1 Käytettyjen mittausten virhelähteet

Tässä työssä käytetyt menetelmät eivät ole optimaalisia tarkkojen tulosten saavuttamiseksi, mutta ne valittiin niiden yksinkertaisuuden ja helpon saatavuuden ja toteutettavuuden vuoksi. Eräitä mahdollisia virhelähteitä käytetyissä menetelmissä on esitelty seuraavassa.

5.1.1 Muutokset prosessissa

Vain kolmella itsenäisellä mittauksella on mahdotonta muodostaa laajasti selittävää monimuuttujamallia, jolloin muutokset prosessin yleisessä tilassa aiheuttavat systemaattisia virheitä laitteiston antamissa mittaustuloksissa. Tehtaassa, jossa käytännön kokeet suoritettiin, ajetaan sekä havu- että lehtipuusellua, ja lisäksi prosessia joudutaan ajamaan alas ja ylös suhteellisen usein, jolloin prosessivirtauksen tilan ei voida käytännössä olettaa pysyvän tasaisena jatkuvasti.

Näiden muutosten todellisia vaikutuksia mittauksiin on hyvin vaikea arvioida ilman laajoja mittaussarjoja prosessista, joita ei ollut mahdollista hankkia tämän työn tekemiseen käytettynä aikana. Jotta näiden muutosten vaikutuksia pystyttäisiin kompensoimaan, tulisi mallia laajentaa uusilla mittauksilla, mutta tämä jatkokehitys jätetään tämän työn ulkopuolelle. Oletettavasti tässä työssä kehitetty malli toimii lähes kaikissa olosuhteissa, mutta sen parametreja joudutaan säätämään tapauskohtaisesti.

5.1.2 Analyysilaitteistojen likaantuminen

Teollisuusprosesseissa on tärkeää, että mittalaitteet voivat olla huolloitta käytössä pitkiä aikoja ja toimia silti luotettavasti, jotta huoltotaukojen määrä voidaan pitää mahdollisimman pienenä uhraamatta mittaustarkkuutta. Tässä työssä käytetyn refraktometrin puhtaana pysymisen parantamiseen erilaisten pinnoitteiden ja pesulaitteistojen avulla on käytetty huomattavia määriä kehitystyötä, joten sen voi-

Taulukko 11. Laboratoriovälineille ilmoitetut virheet.

Laite/väline	Koko	Ilmoitettu tarkkuus
Mittapullo	100 ml	$\pm 0,100$ ml
	1000 ml	$\pm 0,40$ ml
Mittalasi	10 ml	$\pm 0,100$ ml
	50 ml	$\pm 1,0$ ml
Vaaka	-	$\pm 0,001$ g

daan olettaa pystyvän antamaan suhteellisen hyviä tuloksia pitkään ilman erillistä huoltoa. Työssä käytetyn johtokykymittarin kestäminen saattaa kuitenkin aiheuttaa ongelmia pitkällä aikavälillä. Prosessivirtauksena mustalipeä on hyvin helposti likaavaa ja sen korkea sähkönjohtavuus nostaa johtokykyanturien likaantumista voimakkaasti. Anturin valmistaja on kehittänyt menetelmän kompensoida anturin elektrodien likaantumista, mutta he eivät suostu paljastamaan menetelmän tarkkaa toimintaperiaatetta. Tämä kompensatio kuitenkin pidentää anturin huoltoväliä ja parantaa tarkkuutta, mutta sen pitkäaikaisesta toimivuudesta ei ole itsenäisiä tutkimuksia saatavilla, joten sen pitkän aikavälin tarkkuutta on mahdoton arvioida luotettavasti ilman määräaikaista tarkistusmittauksia, joiden suorittaminen jätetään aikarajoitteiden vuoksi tämän työn ulkopuolelle.

5.2 Laboratoriomääritysten virhearvio

Laboratoriomäärityksissä käytettiin pitoisuuksien laskettuja arvoja ilman tarkistumäärityksiä. Kuitenkin käytetyissä reagensseissa esiintyi pitoisuusvirheitä ja mittavälineissä on omat virheensä. Taulukossa 11 on esitetty käytettyjen mittavälineiden valmistajien toimesta ilmoitetut virheet. Virheiden on oletettu olevan tasajakaumaisia, ja niistä johtuvat virheet pitoisuuksissa eräille näytteille on laskettu taulukkoon 12.

Mittavälineiden aiheuttamat suhteelliset virheet pitoisuuksissa pysyvät reilusti alle prosentissa kaikille laboratorionäytteille luottamusrajalla 95%, joten mitausten yhteydessä tehtyä oletusta laskettujen pitoisuuksien oikeellisuudesta voidaan pitää oikeutettuna. Olettaen että näytteiden valmistuksessa ei ole tehty merkittäviä virheitä, voidaan näytteille laskettuja pitoisuuksia käsitellä niiden todellisina pitoisuuksina.

Taulukko 12. Eräiden laboratorionäytteiden virheet kattavuusarvolla $k = 2$. Virheet ilmoitettu sekä absoluuttisina virheinä, että suhteellisina tarkoitettuihin pitoisuuksiin.

Näyte	Lasketut virheet					
	Tehollinen alkaliteetti		Sulfiditeetti		Kuiva-ainepitoisuus	
	$(\frac{g(Na_2O)}{l})$	‰	(%)	‰	(m-%)	‰
N-01	0,0014	1,42	0,1175	3,36	0,0888	4,44
N-03	0,0020	0,27	0,0377	1,08	0,0272	1,36
N-05	0,0021	0,14	0,0530	1,51	0,0399	1,99
N-10	0,0014	1,42	0,1175	3,36	0,0956	6,37
N-11	0,0023	0,23	0,1175	3,36	0,0848	3,69
N-12	0,0021	0,14	0,0530	1,51	0,0369	1,48

5.3 Menetelmän laskennalliset virheet

Tässä työssä käytetyillä mittauslaitteilla on omat rajoitteensa tuloksien toistettavuudessa. Näiden vaikutusten arvioimiseksi suoritettiin herkkyysmääritys menetelmän laskennalle käyttäen lähtöarvoina oletettua prosessin tasapainopistetta ja käytettyjen mittalaitteiden toistettavuuksia. Refraktometrin toistettavuus on $\pm 0,0001$ taitekerroinysikköä ja johtokykyanturille sen valmistaja ilmoittaa tarkkuudeksi $\pm 2,5$ %. Näitä arvoja käyttäen taulukossa 13 on esitetty mittausvirheiden aiheuttamat muutokset lasketuissa pitoisuuksissa teholliselle alkaliteetille ja kuiva-ainepitoisuudelle lämpötilassa $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

On huomattava, että laskenta on suhteessa huomattavasti herkempi johtokymittauksen kuin taitekertoimen satunnaisvirheille. Tätä osittain selittää se, että johtokykyanturi joutuu toimimaan sille epäoptimaalisella alueella, ja mittaustulosten tarkkuus paranisi, jos prosessiliuoksen johtokyky pysyisi alle sadassa millisiemensissä, jolloin anturin satunnaisvirhe olisi valmistajan ilmoituksen mukaan vain $\pm 0,5$ %. Tämä ei kuitenkaan ole mahdollista, sillä näytteen esikäsittely esimerkiksi laimentamalla ei ole mahdollista in-line -menetelmissä.

5.4 Tehdasmääritysten luotettavuus

Tehtaalla suoritettujen laboratoriomääritysten oikeellisuuden varmistamiseksi osa näytteistä lähetettiin analysoitavaksi vertailulaboratoriona käytettyyn tehtaan omaan laboratorioon, jossa henkilökunnalla on merkittävästi enemmän kokemusta tässä työssä käytetyistä analyysimenetelmistä. Taulukossa 14 on esitetty omien la-

Taulukko 13. Menetelmän herkkyys käytettyjen mittalaitteiden satunnaisvirheille.

Lämpö-tila	Lämpötila kompensaatio	Vaste	Muutos	Tehollinen alkaliteetti ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)		Kuiva-aine- pitoisuus (m-%)		
25 °C	-	n_{LL}	+0,0001	7,5336	$\pm 0,034$	21,644	$\pm 1,64$	
			-0,0001	7,4664		18,356		
		κ	+1,23 mS	7,6610	$\pm 0,161$	18,247	$\mp 1,75$	
			-1,23 mS	7,3390		21,753		
	40 °C<	T	+0,1 °C	7,4890	$\mp 0,011$	20,229	$\pm 0,23$	
			-0,1 °C	7,5110		19,770		
	20–60 °C		+0,1 °C	7,4893	$\mp 0,011$	20,241	$\pm 0,24$	
			-0,1 °C	7,5108		19,758		
120 °C	40 °C<	n_{LL}	+0,0001	7,5310	$\pm 0,031$	21,365	$\pm 1,37$	
			-0,0001	7,4690		18,634		
		κ	+3,56 mS	7,6768	$\pm 0,177$	18,557	$\mp 1,44$	
			-3,56 mS	7,3232		21,443		
	20–60 °C	T	+0,1 °C	7,5024	$\pm 0,002$	20,361	$\pm 0,36$	
			-0,1 °C	7,4976		19,639		
			n_{LL}	+0,0001	7,5237	$\pm 0,024$	21,041	$\pm 1,04$
				-0,0001	7,4763		18,959	
		κ	+3,56 mS	7,6858	$\pm 0,186$	18,955	$\mp 1,05$	
			-3,56 mS	7,3142		21,045		
			T	+0,1 °C	7,5006	$\pm 0,001$	20,281	$\pm 0,28$
				-0,1 °C	7,4994		19,719	

Taulukko 14. Laboratoriomääritysten ja vertailulaboratorion tulokset samoille näytteille.

Päivä	Aika	Laboratoriomäärittely		Vertailulaboratorio	
		Tehollinen alkaliteetti ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)	Kuiva- aine (m-%)	Tehollinen alkaliteetti ($\frac{g(Na_2O)}{l}$)	Kuiva- aine (m-%)
2.7.2013	8:12	8,0	20,3	8,2	20,9
3.7.2013	13:53	8,2	21,3	7,9	21,6
4.7.2013	7:53	7,7	19,7	7,8	20,0
5.7.2013	6:00	7,8	19,6	7,9	19,8

laboratoriomääritysten ja samoista näytteistä suoritettujen vertailumääritysten tulokset. Tuloksista voidaan päätellä suoritettujen laboratoriomääritysten olevan suhteellisen tarkkoja ja suurimman virhelajin olevan mahdollinen systemaattinen virhe, joka on mahdollista poistaa laskennallisesti, jos se nähdään tarpeelliseksi. Esiintyvän virheen toteaminen systemaattiseksi vaatisi kuitenkin suurempaa näytejoukkoa, jonka hankkiminen ei ole mahdollista tämän työn puitteissa.

Kolmas heinäkuuta otettu näyte eroaa muista, sillä sille käytetty vertailulaboratorio ilmoittaa pienemmän tehollisen alkaliteetin, kuin omat laboratoriomääritykset. Tämän eron saattaa aiheuttaa prosessin ylösajon aiheuttamat muutokset mustalipeässä, mutta tätä ei voida olettaa todelliseksi syyksi ilman jatkotutkimuksia.

5.5 Tehdaskokeissa esiintyneet poikkeamat

Tehdaskokeissa on havaittavissa pitoisuusmääritysten perusteella jako havu- ja koivuhakkeen välillä. Laitteiston määrittämissä vasteissa sen sijaan on havaittavissa selvästi poikkeavia pisteitä havuhakkeen osalta. Tämä ero on selvästi nähtävissä kuvassa 22 ja sen syyksi epäillään prosessin ajautumista poikkeavaan tilaan. Lisäaiheen epäillä poikkeavaa prosessitilaa on kyseisten mittausten jälkeen tapahtunut prosessin suunnittelematon alasajo, joka viittaa joko merkittävään epätasaisuuteen prosessin tilassa tai laiterikkoon, joka on osaltaan saattanut aiheuttaa epätasaisuuksia prosessiin.

Näiden poikkeamien vaikutus havuhakkeelle määritettyihin laskentavakioihin on todennäköisesti merkittävä, ja sen poistamiseksi jouduttaisiin tekemään lisämäärityksiä tasaisemmasta prosessitilasta, joka ei kuitenkaan ole mahdollista tämän työn puitteissa.

6 Tutkimuksen rajaukset ja kehitysehdotukset

Tässä työssä pyrittiin kehittämään mahdollisimman hyvä menetelmä haluttujen pitoisuuksien määrittämiseen käytettävissä olleiden resurssien ja ajan puitteissa. Seuraavassa esitellään tärkeimmät työn rajaukset sekä muutamia työn aikana esiin tulleita ajatuksia, joilla menetelmää pystyttäisiin parantamaan tulevaisuudessa.

6.1 Tutkimuksen rajaukset

Tämän työn aikana tutkimusaluetta on jouduttu rajaamaan useaan otteeseen, jotta se on pysynyt järkevissä rajoissa. Työssä tehdyt rajaukset on mainittu tekstissä niissä kohdissa, missä ne ovat aiheellisia, mutta yksinkertaisuuden ja havainnollisuuden vuoksi tärkeimmät työssä tehdyt rajaukset ja niiden perustelut on koottu taulukkoon 15. Yleisin syy rajauksien tekemiseen on ollut työn laajuuden ja työmäärän pitäminen diplomityölle soveltuvissa rajoissa.

Taulukko 15. Työssä tehdyt aiheenrajaukset.

Rajaus	Syy
Suhteellisen permeabiliteetin vaikutus taitekertoimeen	Vaikutus on mitätön.
Näytteen sameuden vaikutus taitekerroinmittaukseen	Laaja osakokonaisuus, jonka ei arvioida vaikuttavan tämän työn mittauksiin merkittävästi. Vaatisi lisäksi laajoja erillisiä kokeita.
Kokonaisionivahvuuden vaikutus johtokykyymittaukseen	Työssä tutkitut näytteet ovat tarpeeksi laimeita, jotta johtokyvyn vaste pitoisuuden muutokseen pysyy lineaarisella alueella.
Tiheyden ja viskositeetin tarkka lämpötilakäyttäytyminen	Laaja aihe, joka vaatisi mittavia erillisiä tutkimuksia.
Lämpötilan vaikutus mitausoptiikkaan	Laitevalmistajan puolesta jo hyvin kompensoitu. Aihe on monimutkainen ja liittyy enemmän mekaniikkaan ja lämpöoppiin.
Jatkuu seuraavalla sivulla	

Taulukko 15. Työssä tehdyt aiheenrajaukset. Jatkettu edelliseltä sivulta.

Rajaus	Syy
Laitteistojen likaantuminen prosessissa	Laitevalmistajat ovat pyrkineet jo vähentämään laitteistojen likaantumista. Lisäksi aihe on laaja ja vaatisi hyvin pitkällisiä mittauksia vaativissa prosessiympäristöissä.
Sulfiditeetin ja kuolleiden kemikaalien vaihteluiden vaikutus	Vaatisi huomattavan määrän mittauksia, jotta kompensointi olisi mahdollista.
Prosessimatriisin vaikutukset pitoisuusvasteisiin	Järkevä mittaussarjan määrittäminen ei ole mahdollisia tämän hetkisinä laboratoriolaitteistoilla. Vaatisi paremman näyteastian, sekä huomattavasti aikaa.
Interpolatiivinen lämpötilakompensaatio	Puutteelliset mahdollisuudet ajaa näytteitä tarpeeksi korkeisiin lämpötiloihin.
Kehitysehdotusten arviointi	Tarkka arviointi mahdotonta ilman ehdotusten osittaista toteutusta.

6.2 Kehitysehdotukset

Tämän työn yhteydessä on noussut esiin useita tapoja, joilla nyt kehitettyä menetelmää pystyttäisiin parantamaan tulevaisuudessa. Näiden parannusten tarkempi suunnittelu ja toteutus kuitenkin jätetään tämän työn ulkopuolelle aikarajoitteiden vuoksi. Ohessa on esitelty muutamia tärkeimmiksi arvioituja parannusmahdollisuuksia. Kuitenkin menetelmä on jo tässä työssä kehitetyssä laajuudessaan todennäköisesti kaupallisesti hyödynnettävissä.

6.2.1 Mittausten lisääminen

Todennäköisesti helpoin tapa lisätä menetelmän tarkkuutta varsinkin muuttuvissa olosuhteissa olisi lisätä riippumattomien mittausten määrää. Esimerkiksi viskositeetin tai tiheyden mittaus olisi todennäköisesti helposti lisättävissä järjestelmään ja niistä saatua tietoa voitaisiin käyttää mallin laajentamiseen. Lisäksi jonkinlaisen spektraalisen määrittelyn lisääminen, josta saataisiin mittauksia useilla aallonpituuksilla yhtäaikaan mahdollistaisi menetelmän muuttamisen todel-

liseksi monimuuttujanalyysiksi. Huonona puolena esimerkiksi jatkuvatoimisessa spektrofotometrissa on se, että käytetty liuos on hyvin helposti likaavaa ja laitteen puhtaanapito saattaisi osoittautua erittäin ongelmalliseksi. Lisäksi useamman mittaussuureen lisääminen lisää vastaavasti tarvittavan laskennan määrää ja menetelmässä esiintyviä epävarmuustekijöitä. Useamman mittauksen lisääminen laitteistoon nostaa myös hankinta- ja asennuskustannuksia.

6.2.2 Paremmat testauslaitteistot

Tulevia testejä varten olisi hyvä parantaa laboratoriolaitteistoja, jotta uusia näytteitä voidaan mitata tarkemmin, paremmin, nopeammin ja tehokkaammin. Tämän hetkiselä mittausten menetelmällä on ongelmana siitä puuttuva sekoitus, sekäastian tiivistysmateriaalin aiheuttamat rajoitteet käytössä olevalle lämpötila-alueelle. Ennen kuin menetelmää pyritään laajentamaan uusiin seoksiin, olisi syytä valmistaa näyteastia, jota pystytään sekoittamaan samalla, kun siinä olevasta näytteestä mitataan taitekerroin ja johtokyky.

Mittausten tarkkuutta myös parantaisi pumppauslaitteistoon liitettävissä oleva näyteastia, jolloin näytettä voitaisiin kierrättää näyteastiassa ja näin simuloida prosessivirtausta. Tämä tosin nostaisi merkittävästi tarvittavaa näytetilavuutta, mutta tulosten oikeellisuus todennäköisesti parantuisi hieman. Koetulosten siirtämistä käytäntöön myös helpottaisi, jos laboratoriossa olisi käytössä saman mallinen johtokykyanturi kuin tulee olemaan asennettuna teollisuudessa.

6.2.3 Tarkempi lämpötilakompensaatio

Edellisessä kohdassa mainituilla paremmilla testilaitteistoilla olisi mahdollista suorittaa lämpötilakokeita, joissa päästäisiin prosessilämpötiloihin asti, jolloin lämpötilakompensaatio muuttuisi ekstrapolatiivisesta interpolatiiviseksi. Tämä parantaisi huomattavasti lämpötilakompensaation luotettavuutta ja mahdollistaisi korkeamman asteen kompensatiokertoimien käyttämisen, jolloin kompensatiosta saadaan paremmin todellisuutta vastaava.

6.2.4 Uudet tehdasmääritykset

Havuhakkeelle tehdaskokeista määritetyt laskentavakiot eivät tuottaneet yhtä hyviä tuloksia kuin koivuhakkeelle määritetyt. Syynä on todennäköisesti prosessin epätasapaino havuajon aikana. Uusien laskentavakioiden määrittäminen vaatisi

uusien tehdaskokeiden suorittamisen jaksolla jossa prosessissa käytetään raaka-aineena havuhaketta ja prosessi on muuten tasapainossa. Lisäksi uudet määrittelyt mahdollistaisivat yhtenäisten laskentavakioiden määrittämisen yrittämisen.

6.2.5 Raaka-aineen tunnistus

Aiemmin esitetyssä pitoisuusmääritysten kuvassa (21) näkyy pitoisuuksien jakautuminen raaka-ainelajin mukaisesti. Lisäksi ero on todettu tilastollisesti merkittäväksi. Tämän eron ansiosta saattaa olla mahdollista tunnistaa raaka-aine mittausvasteista laskennan jälkeen ja vaihtaa käytettyjen laskentavakioiden arvoja tunnistetun raaka-aineen mukaan. Tämä kuitenkin vaatisi merkittävästi laajempia tehdasmittauksia ja saattaa osoittautua mahdottomaksi laskennassa tapahtuvien muutosten vuoksi. Myöskin laitteiston käyttäytyminen epätasaisissa prosessiolosuhteissa saattaa heikentyä voimakkaasti.

6.2.6 Mallin laajentaminen tilariippuvaiseksi

Eräs tapa parantaa menetelmän sietokykyä prosessissa esiintyville muille kuin määritettävälle yhdisteille olisi muuttaa käytetty malli hyödyntämään aiempia mittauksia. Todellisissa prosesseissa ainemäärät eivät voi muuttua hyppäyksellisesti, ja jos on esimerkiksi saatavilla tietoa siitä, mikä on maksimaalinen muuttumisnopeus prosessissa esiintyvien yhdisteiden pitoisuuksille, voidaan tätä ja prosessin aikaisempaa tilaa käyttää mallin selittävyyden laajentamiseen. Tämän menetelmän huonoin puoli on se, että mittaustulokset saattavat lähteä ajelehtimaan oikeasta arvosta ja todennäköisesti menetelmä vaatisi sen jälkeen jaksoittaista kalibrointia pysyäkseen tarkkana.

Kuitenkin yksi tässä työssä käytettyjen laitteistojen tarkoitus on ollut poistaa kalibrointitarvetta, jolloin tilariippuvuuden lisääminen menetelmään olisi haastavuuden lisäksi myös osittain ristiriidassa alkuperäisten tuotekehitystavoitteiden kanssa.

7 Yhteenveto

Tässä työssä kehitettiin yhdistelmämittaus, jossa johtokykyä ja taitekerrointa hyväksikäyttäen voidaan määrittää laihasta mustalipeäliuoksesta tehollinen alkali-teetti sekä kuiva-ainepitoisuus yhtäaikaaisesti, toisin kuin aiemmissa in-line -menetelmissä. Aikaisemmissa mittausten menetelmissä on ollut ongelmana se, että molemmat tässä työssä tutkitut pitoisuudet vaihtelevat prosessivirtauksessa ja ne molemmat vaikuttavat aiemmin käytettyihin yksittäisiin mittaussuureisiin. Tällöin mittaustulokset ovat olleet epäluotettavia, sillä kyseisessä mittauksessa toisen komponentin pitoisuusmuutokset ovat aiheuttaneet virheitä määrityksiin. Työssä kehitetty menetelmä on mahdollisimman tarkka käytettävissä olevien välineiden ja ajan antamissa rajoissa. Menetelmässä on vielä merkittäviä jatkokehityksen mahdollisuuksia, joista tärkeimpänä voitaneen pitää paremman lämpötilakompensaation määrittystä.

Tämän työn yhteydessä on myös osoitettu johtokyky- ja taitekerroinmittauksien soveltuvan hyvin yhdistelmämittaukseen toistensa kanssa, sillä ne ovat periaatteellisella tasolla toisistaan riippumattomia, pitoisuuden suhteen lineaarisia mittaauksia. Kehitetyllä menetelmällä on huomattavasti mahdollisuuksia myös muissa kemianteollisuuden prosesseissa, joissa pitää määrittää useampaa kuin yhtä pitoisuutta yhtäaikaaisesti.

Viitteet

- [1] Suomi J. Kemiallisen näytteen esikäsittely. ensimmäinen painos. Keuruu: Otava; 2009. Saatavilla: <https://teemu-tomcat.linneanet.fi/vwebv/holdingsInfo?bibId=444617>.
- [2] Biermann CJ, toimittaja. Handbook of Pulping and Papermaking (2nd Edition). toinen painos. San Diego: Academic Press; 1996. Saatavilla: http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=4596.
- [3] Vanchinathan S, Krishnagopalan G. Kraft delignification kinetics based on liquor analysis. Tappi journal. 1995;78(3):127–132. Saatavilla: <http://agris.fao.org/agris-search/search/display.do?f=1996/US/US96152.xml;US9544432>.
- [4] Gustafson RR, Sleicher CA, McKean WT, Finlayson BA. Theoretical model of the kraft pulping process. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. 1983;22(1):87–96.
- [5] Virkola NE, toimittaja. Puumassan Valmistus II, Osa 1. toinen painos. Turku: Teknillisten Tieteiden Akatemia; 1983.
- [6] Hodges R, Krishnagopalan GA. Near infrared spectroscopy for online white and black liquor composition analysis. In: TAPPI Pulping Conf.. vol. 3. TAPPI Press; 1999. s. 1097–1109.
- [7] Mao B, Chai XS, Danielsson LG, Hartler N. Continuous on-line determination of the concentrations of dissolved lignin and hydrogen sulfide ions in kraft cooking liquors. Nordic Pulp & Paper Research Journal. 1996;11(4):266–272.
- [8] Sullivan J, Douek M. Analysis of hydroxide, inorganic sulphur species and organic anions in kraft pulping liquors by capillary electrophoresis. Journal of Chromatography A. 2004 Jun;1039(1-2):215–225. Saatavilla: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967304005497>.
- [9] Liaw SJ, Krishnagopalan GA. On-line measurement of sulfide and alkali concentrations during kraft pulping. Tappi Journal. 1992;75(9):219–224.
- [10] Born M, Wolf E. Principles of Optics : Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. 6 painos. Oxford: Pergamon Press; 1993.

- [11] Maxwell JC. A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1865 Jan;155:459–512. Saatavilla: <http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/155/459.short>.
- [12] Weast RC, Astle MJ, Beyer WH, toimittajat. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 64 painos. Boca Raton: CRC Press, Inc.; 1983.
- [13] Wagstaffe PJ. The rapid determination of the total dry extract of wines. The Analyst. 1974;99(1182):537. Saatavilla: <http://xlink.rsc.org/?DOI=an9749900537>.
- [14] Ye Q, Wang J, Deng ZC, Zhou WY, Zhang CP, Tian JG. Measurement of the complex refractive index of tissue-mimicking phantoms and biotissue by extended differential total reflection method. Journal of biomedical optics. 2011 Sep;16(9):097001. Saatavilla: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21950936>.
- [15] Sarov Y, Sainov S, Kostic I, Sarova V, Mitkov S. Automatic VIS- near IR laser refractometer. Review of Scientific Instruments. 2004;75(10):3342–3344. Saatavilla: <http://link.aip.org/link/RSINAK/v75/i10/p3342/s1&Agg=doi>.
- [16] Kopra R, Karjalainen S, Tirri T, Dahl O. Optimisation of pressure filter performance using refractometer measurements-Mill investigations. Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry. 2011;64(1):49–55.
- [17] McClimans M, LaPlante C, Bonner D, Bali S. Real-time differential refractometry without interferometry at a sensitivity level of 10^{-6} . Applied optics. 2006 Sep;45(25):6477–86. Saatavilla: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16912786>.
- [18] Szukalski J. Limiting properties of the autocompensating refractometric measurements based on total internal reflection. Optica Applicata. 1986;16(2):121–139.
- [19] Guo W, Xia M, Li W, Dai J, Yang K. A two-reflection divergent differentiating critical angle refractometer. The Review of scientific instruments. 2011 May;82(5):053108. Saatavilla: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21639493>.
- [20] Micheletto R, Kawakami Y, Hamamoto K, Kawai S. Index-of-refraction sensors: virtually unlimited sensing power at the critical angle. Optics let-

- ters. 2006 Jan;31(2):205–7. Saatavilla: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16441031>.
- [21] Castrejon-Pita JR, Morales A, Castrejon-Garcia R. Critical angle laser refractometer. *Review of Scientific Instruments*. 2006;77(3):035101. Saatavilla: <http://link.aip.org/link/RSINAK/v77/i3/p035101/s1&Agg=doi>.
- [22] FLEXIM GmbH. Technical Specification PLOX ® R400 Transmitted Light Process Refractometer; 2013. Saatavilla: http://www.flexim.com/files/tsplox-r4v2-0en_leu.pdf.
- [23] Sarov Y, Capek I, Janickova S, Kostic I, Konecnikova A, Matay L, et al. Properties of nano-scaled disperse media investigated by refractometric measurements. *Vacuum*. 2004 Nov;76(2-3):231–235. Saatavilla: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X04003100>.
- [24] Freeman MH. *Optics*. 10 painos. Lontoo: Butterworths; 1990.
- [25] Niskanen I, Rätty J, Peiponen KE. Complex refractive index of turbid liquids. *Optics letters*. 2007 Apr;32(7):862–4. Saatavilla: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17339962>.
- [26] Meeten GH. Refractive index errors in the critical-angle and the Brewster-angle methods applied to absorbing and heterogeneous materials. *Measurement Science & Technology*. 1997;8(7):728–733.
- [27] Goyal KG, Dong ML, Kane DG, Makkar SS, Worth BW, Bali LM, et al. Note: refractive index sensing of turbid media by differentiation of the reflectance profile: does error-correction work? *The Review of scientific instruments*. 2012 Aug;83(8):086107/1–086107/3. Saatavilla: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22938349>.
- [28] Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell JP. *The Properties of Gases and Liquids*. viides painos. New York: McGraw-Hill; 2001.
- [29] Bockris JO, Reddy AKN. *Modern Electrochemistry*. toinen painos. New York: Plenum Press; 1998.
- [30] Engel T, Reid P. *Physical Chemistry*. kolmas painos. San Francisco: Pearson; 2005.

- [31] Anderko A, Lencka MM. Computation of Electrical Conductivity of Multicomponent Aqueous Systems in Wide Concentration and Temperature Ranges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997;36(1):1932–1943.
- [32] Courty L, Ph D. Conductance Measurements Part 1 : Theory. *Current Separations*. 1999;3(2).
- [33] Watson JTR, Basu RS, Sengers JV. An improved representative equation for the dynamic viscosity of water substance. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1981;9(4):1255–1290.
- [34] Gemperline P, toimittaja. *Practical Guide to Chemometrics*. toinen painos. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis; 2006.
- [35] Rinnan As, Berg FVD, Engelsen SrB. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2009 Nov;28(10):1201–1222. Saatavilla: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993609001629>.
- [36] Eliasson M, Raennar S, Trygg J. From data processing to multivariate validation - essential steps in extracting interpretable information from metabolomics data. *Current Pharmaceutical Biotechnology*. 2011;12(7):996–1004.
- [37] Pinto RC, Trygg J, Gottfries J. Advantages of orthogonal inspection in chemometrics. *Journal of Chemometrics*. 2012 Jun;26(6):231–235. Saatavilla: <http://doi.wiley.com/10.1002/cem.2441>.
- [38] Karoui R, Downey G, Blecker C. Mid-infrared spectroscopy coupled with chemometrics: a tool for the analysis of intact food systems and the exploration of their molecular structure-quality relationships - a review. *Chemical reviews*. 2010 Oct;110(10):6144–68. Saatavilla: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20804166>.
- [39] Silva SL, Silva AMS, Ribeiro JC, Martins FG, Da Silva Fa, Silva CM. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: a review. *Analytica chimica acta*. 2011 Nov;707(1-2):18–37. Saatavilla: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22027116>.

- [40] Versari A, Parpinello GP, Laghi L. Application of infrared spectroscopy for the prediction of color components of red wines. *Spectroscopy* (Duluth, MN, United States). 2012;27(2):36–42,44–47.
- [41] Giusti MM, Atnip A, Sweeney C, Rodriguez-Saona LE. Rapid authentication of fruit juices by infrared spectroscopic techniques. *ACS Symposium Series*. 2011;1081(Progress in Authentication of Food and Wine):275–299.
- [42] Meade aD, Byrne HJ, Lyng FM. Spectroscopic and chemometric approaches to radiobiological analyses. *Mutation research*. 2010;704(1-3):108–14. Saatavilla: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20096806>.
- [43] Prats-Montalbán JM, de Juan a, Ferrer a. Multivariate image analysis: A review with applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2011 May;107(1):1–23. Saatavilla: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169743911000529>.
- [44] Ballabio D, Todeschini R. Multivariate classification for qualitative analysis. In: *Infrared Spectrosc. Food Qual. Anal. Control*. Elsevier Inc.; 2009. s. 83–104.
- [45] Grunsky EC. The interpretation of geochemical survey data. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. 2010;10(1):27–74.
- [46] Camina JM, Pellerano RG, Marchevsky EJ. Geographical and botanical classification of honeys and apicultural products by chemometric methods. A review. *Current Analytical Chemistry*. 2012;8(3):408–425.
- [47] Lavine BK, Davidson CE. Multivariate approaches to classification using genetic algorithms. In: *Compr. Chemom.. vol. 3*. Elsevier B.V.; 2009. s. 619–646.
- [48] SCAN-N 2:88. Tukholma: Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee; 1988.
- [49] Schiebener P, Straub J, Sengers JMHL, Gallagher JS. Refractive index of water and steam as function of wavelength temperature and density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1990;19(3):677–717.
- [50] Thormählen I, Straub J, Grigull U. Refractive index of water and its dependence on wavelength, temperature, and density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1985;14(4):933–945. Saatavilla: http://www.td.mw.tum.de/tum-td/de/forschung/pub/CD_Straub/32.pdf.

[51] Liehti C. pySerial;. Saatavilla: <http://pyserial.sourceforge.net/>.